ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



46. BAND HEFT 2 MAI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. V. Schulz, Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 31. 3. 40.)

L. Kahovec und *K. W. F. Kohlrausch*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 115: Rotations-Isomerie. VIII. Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 40.)

A. W. Reitz, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 116: Die neue Krystallpulver-Apparatur. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 40.)

H. Kempter und *R. Mecke*, Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 40.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen** Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. F. Bonhoeffer**, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Joos**, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. L. Wolf**, Halle/Saale, Marsstraße 10.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D [1]).

Von

K. Clusius und L. Popp.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 40.)

Es wird ein Wasserstoffverflüssiger beschrieben, mit dem der Energieinhalt kondensierter Gase bis 10° abs. hinab gemessen werden kann. Dabei sind schon kleine Gasmengen (0·06 Mole) ausreichend, da das Calorimeter nur einen Inhalt von 3 cm³ hat. Die Reindarstellung der Gase CD_4 und CH_3D wird genau angegeben. Folgende Ergebnisse werden erhalten, die mit denen für CH_4 verglichen werden können:

	CH_4	CH_3D	CD_4
Tripelpunktsdruck (mm Hg) .	87·5	84·5	78·9
Schmelzpunkt ° abs.	90·64°	90·42°	89·78°
Schmelzwärme cal/Mol	224·0	217·5	215·7
Umwandlungstemperatur II → I (beim Erwärmen)	20·42°	23·19°	27·10°
Umwandlungswärme II → I. .	15·7 cal (20°—21°)	44·4 cal (20·5°—24·5°)	58·7 cal (24·75°—28·75°)
Umwandlungstemperatur III → II (beim Erwärmen)	fehlt	15·88°	22·25°
Umwandlungswärme III → II .	fehlt	13·6 cal (15·0°—17·5°)	19·8 cal (21·75°—22·75°)
Molgewicht gefunden	(16·041) [2])	17·054	20·056
theoretisch	16·041	17·047	20·064

Im Gegensatz zu CH_4 besitzen CH_3D und CD_4 zwei Tieftemperaturumwandlungen. Die Umwandlung II → III ist mit dem Übergang in eine doppelbrechende Modifikation verknüpft, während die Umwandlung I → II sich optisch bei allen drei Gasen nicht bemerkbar macht. Die untere Umwandlung ist auch die schärfere. Das Auftreten zweier, theoretisch allerdings noch nicht gedeuteter, Umwandlungen muß als das normale Verhalten der Methane gelten, wobei die untere Umwandlung II → III beim CH_4 offenbar infolge zu großer Nullpunktsenergie nicht zustande kommen kann.

[1]) D 19. [2]) Als Bezugsgas benutzt.

A. Aufgabenstellung.

Das Problem der Umwandlungen im festen Körper hat in den letzten Jahren Experimentatoren und Theoretiker wieder und immer wieder angezogen. Jeder Experimentator, der das Gebiet kennt, weiß, daß noch eine Fülle unentdeckter Tatsachen — besonders im Reich der tiefen Temperaturen — des glücklichen Finders harrt. Den Theoretiker reizt dagegen der gesamte Fragenkomplex wegen der Schwierigkeiten, die sich einer einheitlichen Deutung der Beobachtungen entgegenstellen.

In mancher Hinsicht haben besonders zwei Untersuchungen recht unterschiedlichen Charakters reiche Anregung vermittelt: Ehrenfest forderte die Existenz von Phasenübergängen höherer Ordnung und Pauling erwog ganz allgemein das Auftreten von Rotationen im Gitter. Gerade im Anschluß an diese Arbeiten treten aber auch die Schwierigkeiten deutlich zutage, die einer Erweiterung unserer herkömmlichen phasentheoretischen Anschauungen entgegenstehen. Man muß feststellen, daß sogar über grundsätzliche Fragen noch keine Klarheit herrscht. Während einige Autoren in den Phasenübergängen höherer Ordnung eine wertvolle Bereicherung der klassischen Phasenlehre erblicken, wird von anderen schon die Berechtigung einer solchen Begriffsbildung bestritten. Und während ein Teil der Beobachter viele Umwandlungen als Rotationsumwandlungen auffaßt, halten andere kinetische Betrachtungen für unzweckmäßig oder mindestens für verfrüht[1]).

Tatsächlich haben wir heute für die meisten, als Rotationsumwandlungen angesprochenen Zustandsänderungen keinen Beweis, daß die Paulingsche Vorstellung wirklich so oft zutrifft, wie es angenommen wird. Beispielsweise zeigt Methan bei 20·4° abs. eine Anomalie der Molwärme, die nur mangels besseren Wissens als Rotationsumwandlung gedeutet wird[2]). In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Richtigkeit dieser Vorstellung möglichst unmittelbar zu prüfen.

Falls die Umwandlung mit einer Drehbewegung der Moleküle im Gitter etwas zu tun hat, sollte sie bei CD_4 bei einer anderen Tem-

---

[1]) Siehe z. B.: Darmstädter Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft. Bericht von A. Eucken (Z. Elektrochem. **45** (1939) 126).

[2]) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41; (B) **23** (1933) 221. K. Clusius und A. Perlick, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 313. A. Eucken und E. Bartholomé, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **2** (1936) 51.

peratur als bei CH_4 erfolgen. Denn durch die D-Substitution wird das Trägheitsmoment der Moleküle etwa verdoppelt, während die zwischen ihnen herrschenden Gitterkräfte in erster Näherung unverändert bleiben. Eine Entropiebetrachtung zeigt gleichfalls, daß mit einer Beeinflussung der Umwandlung beim Deuteriumersatz sicher zu rechnen ist[1]).

Versuche zur Auffindung dieses Effektes hatten wir 1935 in Würzburg mit CD_4 begonnen, die dann 1936 in München fortgesetzt wurden. Später haben wir auch CH_3D untersucht. Tatsächlich tritt eine kräftige Verschiebung der Umwandlungstemperatur bei den deuterierten Verbindungen ein. Wirklich überraschend ist dagegen ein unerwartetes Ergebnis: Die deuterierten Methane besitzen zwei Umwandlungspunkte, während gewöhnliches Methan, wie erwähnt, nur einen einzigen aufweist; darüber haben wir zuerst 1937 kurz berichtet[2]).

B. Die Versuchsanordnung.

Es war zweckmäßig, eine calorimetrische Mikromethode zu verwenden. Vor einigen Jahren war schweres Wasser teurer als heute, und selbst jetzt ist die Gewinnung größerer Mengen von schwierig zugänglichen Deuteriumverbindungen immer noch kostspielig oder doch langwierig. Kennzeichnend ist der Umstand, daß in Amerika, also in dem Lande, wo der schwere Wasserstoff aufgefunden wurde, calorimetrische Apparaturen größten Ausmaßes in Benutzung sind, die 2 bis 3 Mole Substanz verbrauchen, und daß bei dieser Sachlage an eine systematische Durchmusterung der Deuteriumverbindungen dort nicht gedacht werden kann. Tatsächlich sind die Besonderheiten, die die D-Verbindungen an den Umwandlungspunkten aufweisen, fast ausschließlich in Deutschland mit Mikro- oder Halbmikromethoden entdeckt worden. Für die vorliegende Arbeit benutzten wir eine Anordnung, die genügend genaue Messungen mit nur 0·06 Molen Gas gestattete, so daß seltene Verbindungen gut untersucht werden konnten.

a) Der H_2-Verflüssiger.

Zu Beginn der Untersuchung stand eine Anlage zur Wasserstoffverflüssigung noch nicht zur Verfügung, so daß wir einen Verflüssiger bauten, der bei geringem Wasserstoffbedarf eine möglichst tiefe

[1]) K. Clusius, Z. Elektrochem. **44** (1938) 21. [2]) Siehe A. Kruis, L. Popp und K. Clusius, Z. Elektrochem. **43** (1937) 664 sowie K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica **4** (1937) 1104. Siehe auch E. Bartholomé, G. Drikos und A. Eucken, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 371.

Temperatur erreichen ließ. NERNST u. a. nach ihm haben erfolgreich so gearbeitet, daß in den Verflüssiger die Meßapparatur — in unserem Falle also das Calorimeter — unmittelbar eingebaut wurde[1]). Dieser Weg wurde ebenfalls beschritten.

Im Vorkühler (Abb. 1, linke Hälfte) wird der komprimierte Wasserstoff auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Dazu strömt er durch eine Kupferspirale S_1 von 4 mm ∅ bei 0·75 mm Wandstärke, die zwischen den Neusilberrohren R_i und R_a angebracht ist, nach unten, während im Gegenstrom der entspannte kalte Wasserstoff durch die mit S_1 verlötete Spirale S_2 aufwärts geführt wird. Ferner wird der im Vorkühler verdampfende Stickstoff gezwungen, zwischen den Kupferspiralen S_1 und S_2 zum Entlüftungsrohr E emporzusteigen, wobei er seinen Kälteinhalt abgibt. Der Hochdruckwasserstoff strömt dann durch eine in flüssigem Stickstoff liegende Stahlbüchse *St*, die zur Adsorption etwaiger Verunreinigungen mit Aktivkohle gefüllt ist, und durch eine Kupferspirale S zum eigentlichen Verflüssiger. Das Nachfüllen des Vorkühlers erfolgt durch das Rohr R_L, wobei der Stand der Flüssigkeit mit einem Hampsometer kontrolliert wird. Der Vorkühler ist mit Ausnahme der dem Wärmeaustausch dienenden Kupferrohre und der Stahlbüchse *St* aus Neusilber gefertigt und ebenso wie die Leitungen zum Verflüssiger sorgfältig in Watte eingepackt.

Im eigentlichen Verflüssiger wird der im Vorkühler gereinigte und abgekühlte Hochdruckwasserstoff zunächst durch die Kupferspirale S_3 (3 mm äußerer ∅, 0·5 mm Wandstärke) geleitet, die von flüssigem Stickstoff bedeckt ist. Dann teilt sich die Leitung in vier dünnere Äste (2 mm ∅ außen, 0·5 mm Wandstärke), die durch das Neusilberrohr N_4 in den Gegenströmer G eingeführt werden, in dem sie als HAMPSON-Spiralen aufgewickelt sind. Nach Austritt aus G werden die vier Äste wieder zu einer Leitung vereinigt und zum Ventil V geführt. Der entspannte Wasserstoff tritt in das Neusilberrohr N_5 ein, wobei der verflüssigte Anteil an der Wand herunterläuft und sich im Behälter T_1 sammelt. Der gasförmige Rest strömt durch einen Kranz kleiner Öffnungen O in den Austauscher G, streicht außen an den HAMPSON-Spiralen hoch und entweicht schließlich durch ein am oberen Ende von N_4 angebrachtes Neusilberrohr nach dem Vorkühler. Der Verflüssiger ist zur thermischen Isolierung von einem

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **17** (1911) 735. Siehe auch M. RUHEMANN, Low temperature physics. Cambridge 1937.

Abb. 1. Kleinverflüssiger für Wasserstoff zur Messung spezifischer Wärmen bis 10° abs.

Mantel B_1 umschlossen, der auf Hochvakuum ausgepumpt werden kann. Das von außen verstellbare Ventil V aus Silberstahl ist mittels eines aus Neusilber verfertigten Führungsrohres hochvakuumdicht eingeführt. Die Dichtung nach der Niederdruckseite erfolgt durch eine auf Zimmertemperatur befindliche Stopfbüchse.

Neben diesem System, das flüssigen Wasserstoff in dem Behälter T_1 liefert, besteht noch eine Vorrichtung, um auch den Behälter T_2 mit flüssigem Wasserstoff zu füllen. Dazu wird Wasserstoff durch das Neusilberrohr N_3 mit 1·5 bis 2 Atm. Druck eingepreßt, wobei er sich im Rohr N_3 kondensiert und flüssig nach T_2 abläuft; sobald dieser Behälter gefüllt ist, kann er mittels einer kräftigen Ölpumpe soweit abgepumpt werden, daß der Wasserstoff in wenigen Minuten erstarrt, wobei eine Temperatur von 10° abs. erreicht wird.

Der komprimierte Wasserstoff wird Stahlflaschen entnommen und nach dem Versuch verlorengegeben. Mit zwei Flaschen von je 6 m³ Inhalt können vier vollständige Meßreihen zwischen 10° und 80° abs. durchgeführt werden. Die Abkühlung des Calorimeters auf 20° abs. dauert 20 Minuten. In weiteren 10 Minuten kann eine Temperatur von 10° abs. durch Verdampfen des Wasserstoffes in T_2 erzielt werden, wozu ein Vorrat von nur 4 cm³ flüssigem Wasserstoff genügt.

b) Das Calorimeter.

Das Calorimeter K besteht aus einem Kupferzylinder von 12 mm ⌀ bei 0·75 mm Wandstärke; es hat nur 3 cm³ Inhalt. Im Inneren sind zur Verbesserung des Temperaturausgleiches vier mehrfach durchlöcherte Querwände aus dünnem Kupferblech eingelötet. Es hängt frei an einer Neusilberkapillare, durch die das zu untersuchende Gas zugeführt wird. Je vier, oben und unten an der Zylinderwandung angebrachte kurze Stahlspitzen verhindern einen unerwünschten Wärmekontakt mit dem Hilfsmantel Cu. In die Calorimeterwandung ist ein Gewinde zur Aufnahme der Heizwicklung eingeschnitten. Diese besteht aus einem doppelt mit Seide isolierten Konstantandraht von 580 Ohm Widerstand. Darüber ist mit Japanlack dünnes Seidenpapier geklebt und auf dieses die Thermometerwicklung aus dünnem Bleidraht (380 Ohm) gewickelt; der Bleidraht wurde durch 12stündiges Erhitzen auf 130° C sorgfältig gealtert.

Der Hilfsmantel Cu dient als Wärmepuffer für das Zuleitungskabel, das in einer seitlich eingeschnittenen Rinne mit Woodschem Metall eingebettet ist. Der Mantel besteht aus einem 48 mm langen

Kupferzylinder von 1·5 mm Wandstärke mit eingelötetem Bleideckel. Das Meßkabel wird aus acht doppelt mit Seide isolierten Kupferdrähten von 0·08 mm ∅ gebildet; von diesem gehen zwei Drähte zu einer Hilfsheizung auf dem Mantel und je drei zu der Heiz- und der Thermometerwicklung des Calorimeters.

c) Auswertung der Versuche.

1. Die Berechnung der Molmenge, die volumenometrisch gemessen wurde, erfolgte mit der vereinfachten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung $n = p \cdot v/(RT + Bp)$. Für den zweiten Virialkoeffizient B wurde für CH_4, CD_4 und CH_3D derselbe Wert benutzt, was zulässig ist. Bei 20° C wurde B zu -44 cm³ angesetzt. Die zur Füllung des Calorimeters bei 100° abs. notwendige Molmenge war bekannt und wurde bei allen Versuchen möglichst gleich groß gemacht. Die Korrektur für die Verdampfung in dem nicht mit Flüssigkeit erfüllten Calorimeterraum während der Heizung war vernachlässigbar.

2. Der Temperaturmessung wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, zumal sich herausstellte, daß die Abweichungen vom normalen Verhalten des Bleidrahtes größer waren als man auf Grund früherer Erfahrungen erwarten durfte. So wurden bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes gegenüber der Normaldrahttabelle Differenzen bis zu 1° beobachtet, während diese sonst nicht größer als 0·2° bis 0·5° gefunden werden. Vermutlich ist die durch die Kleinheit der Apparatur bedingte starke Krümmung des Widerstandsthermometers für die ungewöhnliche Größe der Korrektur verantwortlich zu machen.

Der Bleiwiderstand zeigte insofern das übliche Verhalten, als sein Nullwiderstand langsam zunahm. Dies beruht im wesentlichen auf dem größeren Ausdehnungskoeffizienten des Bleies gegenüber dem kupfernen Calorimeter, wodurch der Draht bei jeder Abkühlung etwas gereckt wird. Es ist daher vorteilhaft, den Nullwiderstand vor jeder Messung und 24 Stunden nachher nochmals zu messen, wobei man der zweiten Messung das doppelte Gewicht erteilt.

Um das Thermometer an die Temperaturskala anzuschließen, wurde es bei jeder einzelnen Meßreihe neu geeicht. Dies geschah in einfacher und doch zuverlässiger Weise durch die Beobachtung der Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der Meßgase während einiger zwischen den C_p-Messungen eingeschobener Erwärmungsver-

suche. Ferner wurden in einer einfachen Anordnung durch besondere Versuche die Schmelztemperaturen an das Sauerstoffdampfdruckthermometer, die Umwandlungstemperaturen an das Wasserstoff- und Neondampfdruckthermometer angeschlossen. Bei diesen letzteren Versuchen haben uns die Herren WEIGAND und FRANK dankenswerterweise unterstützt[1]). Auf diesem Wege wurde für jede Meßprobe eine sichere und eindeutige Zuordnung von Widerstand und Temperatur erreicht.

Folgende Werte haben wir der Eichung zugrunde gelegt, wobei zu beachten ist, daß die Umwandlungstemperaturen für die Erwärmung gelten, während sich bei der Abkühlung infolge der diesen Umwandlungen eigentümlichen Hysterese etwas tiefere Temperaturen einstellen würden:

	Schmelztemperatur	Umwandlung II → I	Umwandlung III → II
CH_3D. . .	90·42°	23·19°	15·88°
CD_4. . . .	89·78°	27·10°	22·25°

Die 1937 in unseren vorläufigen Veröffentlichungen angegebenen Werte sind durch die vorstehenden Angaben überholt und daher durch die neuen Werte zu ersetzen.

C. Darstellung der Gase.

a) Tetradeuteriomethan CD_4.

Das übliche Verfahren der Methangewinnung durch Hydrolyse von Aluminiumcarbid ist für die Gewinnung von CD_4 wenig geeignet, da die Reaktion mit D_2O nur langsam verläuft und das schwere Wasser nur schlecht ausgenutzt wird. Außerdem kann ohne umständliche Vorsichtsmaßnahmen leichter Wasserstoff mit dem Carbid eingeschleppt werden.

Wir haben daher die katalytische Deuterierung von Kohlendioxyd am Nickelkontakt zur CD_4-Gewinnung benutzt:

$$CO_2 + 4\,D_2 \rightarrow CD_4 + 2\,D_2O.$$

Die Deuterierung von Kohlenmonoxyd, die den Vorzug einer besseren Ausbeute nach

$$CO + 3\,D_2 \rightarrow CD_4 + D_2O$$

für sich hat, wurde nach einigen Vorversuchen aus sekundären Gründen fallen gelassen.

---

[1]) Siehe auch K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 1.

Die im Laufe der Zeit entwickelte Versuchsanordnung, bei deren Ausarbeitung die Herren WEIGAND und KONNERTZ sehr dankenswerte Hilfe geleistet haben, ist auf Abb. 2 dargestellt. Der links gelegene Teil gestattet die bequeme Herstellung großer Mengen reinen schweren Wasserstoffes, rechts davon liegt die Anordnung zur Deuterierung des Kohlendioxyds.

D_2-Gewinnung. In dem gekühlten Elektrolyseur E wird Knallgas an einer Nickelanode und Eisenkathode aus schwerem Wasser entwickelt. Als Elektrolyt dient ein Zusatz von 5% reinstem, wasserfreiem Natriumcarbonat, wodurch die Einschleppung von leichtem Wasser sicher vermieden wird. Vor Beginn der Elektrolyse kann bis auf den Wasserdampfdruck ausgepumpt werden; der Hahn H_1

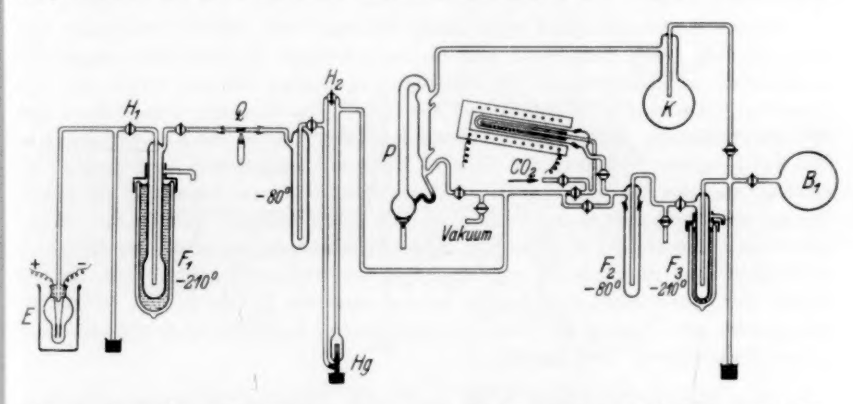


Abb. 2. Anordnung zur Gewinnung von reinem D_2 und zur Herstellung von CD_4.

wird dann geschlossen und der übrige Teil der Apparatur auf Hochvakuum gebracht. Darauf taucht man die Falle F_1 in flüssige Luft, die mit einer Ölpumpe auf etwa $-215°$ abgepumpt wird. Dadurch wird der Sauerstoff bis auf einen Partialdruck von 5 mm Hg in F_1 ausgefroren; eine Verstopfung der Falle ist kaum möglich, da der Sauerstoff erst bei $-219°$ erstarrt. Das Gas streicht dann durch das Quarzrohr Q, das auf dunkle Rotglut geheizt und mit Platinwolle gefüllt ist, wodurch die letzten Reste Sauerstoff in D_2O verwandelt werden. Platinasbest darf nicht verwendet werden, weil dadurch nach unseren Erfahrungen stets leichter Wasserstoff eingeführt wird. Nach einer Trocknung bei $-80°$ gelangt der reine schwere Wasserstoff bei geschlossenem Hahn H_2 durch das poröse Tonventil Hg in die weitere Apparatur[1]). Im Laufe der letzten Monate wurden auf

[1]) Herrn Oberingenieur Handrek (Hermsdorf in Thüringen) sind wir für die Überlassung von porösen Thermisolrohren zu großem Dank verpflichtet. Die Thermisolmasse läßt sich unmittelbar in Jenaer Glas einschmelzen, und die erzielte Verbindung ist ungleich fester und widerstandsfähiger gegen die unvermeidlichen Stöße beim Gasdurchlaß als die sonst dem gleichen Zweck dienenden Glasfritten.

diese Weise für verschiedene Zwecke gegen 150 Liter reiner schwerer Wasserstoff gewonnen.

Der Nickelkontakt wird aus feinzerriebenem Oxyd bereitet, das durch mehrstündiges Erhitzen im elektrischen Ofen auf 600° aus reinstem, halogenfreiem Nickelnitrat gewonnen ist. Es befindet sich in einem langen Schiffchen in einem Hartglasrohr, das von einem elektrischen Ofen *O* umgeben ist. Wie aus der Skizze ersichtlich ist, muß die Anordnung schwach geneigt sein, um das gebildete Wasser von den heißen Glasteilen fernzuhalten. Nachdem das Oxyd im Hochvakuum gründlich entgast ist, wird es bei 300° C mit schwerem Wasserstoff reduziert. Die Bewegung des Gases geschieht dabei mit einer kräftig geheizten Quarzdampfstrahlpumpe *P*, die eine genügend schnelle Strömung noch bei einem Druck von 600 mm *Hg* zustande bringt. Die Anwesenheit von *Hg*-Dampf beeinträchtigt die Wirkung des Katalysators nicht.

Reines Kohlendioxyd wird durch Erhitzen von Natriumbicarbonat und Trocknen bei −80° dargestellt und bis zu jeweiligen Verwendung ausgefroren aufbewahrt. Zur eigentlichen CD_4-Gewinnung werden 120 mm CO_2 in den 20 l fassenden Vorratsballon *K* gefüllt und 480 mm D_2 bis zu einem Gesamtdruck von 600 mm zugelassen. Dann wird das Gemisch bei 280° C über den Kontakt gepumpt und das gebildete Wasser in der Falle F_2 bei −80° ausgefroren. Auf diese Weise beseitigt man den Wasserdampf dauernd aus dem Gleichgewicht, so daß die Deuterierung der Kohlensäure im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden quantitativ erfolgt, wobei das Fortschreiten der Reaktion an der Druckabnahme verfolgt werden kann. Schließlich wird die Falle F_3 mit abgepumptem Stickstoff gekühlt und das gebildete CD_4 quantitativ ausgefroren, worauf man das Rohgas in den Kolben B_1 verdampfen läßt. Das in der Falle F_2 angesammelte D_2O wird nach dem Auftauen in den Elektrolyseur zurückgefüllt.

Das Deuteriomethan wird aus dem Rohgas in einer gläsernen Rektifikationsssäule leicht völlig rein erhalten, wobei als Kühlbad flüssiger Sauerstoff dient[1]).

Das Molgewicht des reinen Gases betrug 20·056 gegen 20·064 Einheiten theoretisch. Danach konnten höchstens 0·8% CD_3H als Verunreinigung im CD_4 enthalten sein. Der Tripelpunktsdruck stand scharf bei 78·9 mm *Hg*. Calorimetrisch wurde ein Schmelzpunktsintervall von nur 0·008° beobachtet.

b) Monodeuteriomethan CH_3D.

Das Gas wird durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit schwerem Wasser bei 0° C in der auf Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur gewonnen.

Der Schliffkolben *R* trägt einen Spiralkühler *K* mit dem besonders gestalteten Tropftrichter *E*. Nach dem Einfüllen der Magnesiumspäne wird die Anordnung

[1]) K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

mit reinem, trockenem Wasserstoff gespült und der Tropftrichter mit der ätherischen Jodmethyllösung beschickt. Während durch Zugabe dieser Lösung zum Magnesium die GRIGNARD-Verbindung entsteht, ist auf dem Schliff S_2 ein auf $-80°$ gekühltes U-Rohr aufgesetzt. In ihm kondensiert sich verdampfender, im Kühler nicht zurückgehaltener Äther, während gleichzeitig die Luftfeuchtigkeit am Eindringen gehindert wird. Nach beendeter Darstellung der Magnesiumverbindung wird S_2 mit einem Blindschliff verschlossen, die Anordnung abermals mit trockenem Wasserstoff gespült, der Hahn H_1 leicht gefettet und das schwere Wasser in E eingefüllt. Sobald S_1 verschlossen ist, läßt man das Wasser ganz langsam bei abgestelltem Wasserstoffstrom in das eisgekühlte Reaktionsgefäß zutropfen. Das entwickelte Monodeuteriomethan strömt durch die Kühlfallen K_1 und K_2, die auf $-80°$ bzw. $-150°$ zur Beseitigung des Ätherdampfes gekühlt sind und von denen die letztere zur Vergrößerung der Oberfläche mit Glaswolle gefüllt ist. Das Rohgas gelangt

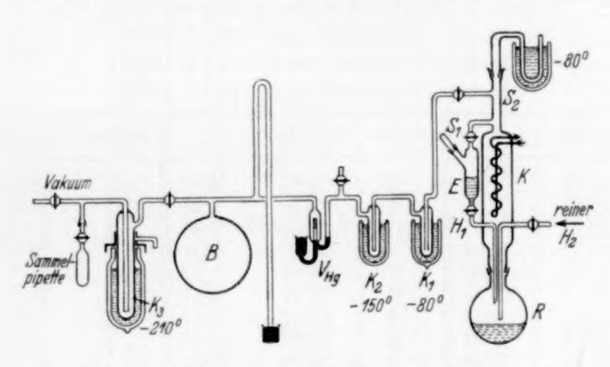


Abb. 3. Anordnung zur Gewinnung von CH_3D.

dann durch das Quecksilberventil V_{Hg} in den Vorratskolben B. Sobald die notwendige D_2O-Menge zugelaufen ist, wird der Kolben R einige Zeit auf Zimmertemperatur zur Beendigung der Umsetzung erwärmt. Die letzten Reste des gewonnenen Gases werden mit Wasserstoff nach B gespült.

Die Abtrennung des Wasserstoffes aus dem Rohgase gelingt dadurch, daß der Inhalt von B in die mit stark abgepumpter flüssiger Luft gekühlte Falle K_3 kondensiert und der sich dauernd ansammelnde Wasserstoffpuffer weggepumpt wird. Das Rohgas kann darauf durch Rektifikation in einer Rektifikationssäule leicht vollständig rein erhalten werden.

Das Molgewicht des so erhaltenen CH_3D-Gases betrug 17·054 gegenüber dem theoretischen Wert 17·047, so daß es höchstens 0·7 % CH_2D_2 enthalten hat. Sein Tripelpunktsdruck war konstant 84·5 mm Hg. Das calorimetrisch ermittelte Schmelzpunktsintervall betrug nur 0·006°.

D. Meßergebnisse und Diskussion.

1. Die gemessenen Werte der Molwärme sind in der Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und in Abb. 4 als Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen; zum Vergleich ist die Kurve für CH_4 mit eingezeichnet. Tabelle 3 gibt die Einzelwerte der Schmelz- und Umwandlungswärmen wieder, während in der in der einleitenden Zusammenfassung aufgeführten Tabelle einige thermische und calorische Eigenschaften der drei bisher untersuchten Methane miteinander verglichen werden. Da die Umwandlungen ihrer Natur nach unscharf sind, so daß die Angabe einer isothermen Umwandlungs-

Tabelle 1. Molwärme des kondensierten CD_4.
Reihe I: 0·06463 Mole (28. 11. 1936)
Reihe II: 0·06014 Mole (6. 1. 1937)
Reihe III: 0·06007 Mole (23. 1. 1937).

Reihe	T_m abs.	C_p	Reihe	T_m abs.	C_p	Reihe	T_m abs.	C_p
I	11·18	1·35	III	24·14	8·07	III	33·98	7·83
I	11·51	1·38	III	24·17	7·52	II	34·44	7·82
I	13·38	1·77	III	24·24	7·90	I	35·47	7·90
I	13·72	1·88	I	24·48	8·01	II	37·50	7·99
II	14·34	2·00	II	24·57	8·02	I	38·50	8·16
I	15·17	2·32	II	25·21	9·27	I	42·30	8·39
I	15·67	2·54	I	25·22	9·12	II	42·80	8·48
III	16·79	2·94	II	25·57	10·47	II	45·22	8·55
II	16·86	3·09	I	25·79	11·30	I	46·04	8·74
I	17·07	3·08	II	26·30	14·05	I	49·69	8·93
I	17·64	3·32	I	26·44	16·40	I	53·09	9·06
III	18·26	3·82	II	26·54	16·64	II	54·02	9·04
III	18·58	3·92	I	26·59	18·20	I	56·70	9·28
III	18·58	4·10	II	26·82	29·0	II	58·60	9·21
I	18·68	3·95	I	26·85	29·2	II	64·37	9·60
II	19·20	4·24	II	26·92	36·1	II	69·92	9·71
I	19·40	4·32	II	27·00	64·2	II	76·28	10·08
I	20·29	5·12	II	27·03	84·1	I	80·35	10·38
III	20·34	5·10	II	27·05	72·3	II	80·45	10·26
II	21·04	5·83	I	27·05	73·2	III	83·90	10·39
I	21·14	5·94	Umw.-Pkt. bei 27·10° abs.			II	84·53	10·43
I	21·69	11·26	II	27·14	40·4	II	84·82	10·42
II	22·00	29·8	I	27·42	12·12	I	84·97	10·39
I	22·10	42·4	II	27·47	11·28	I	85·71	10·71
III	22·12	93·3	I	28·08	7·97	Schmelzpkt. bei 89·78° abs.		
II	22·15	114·1	II	28·37	7·70	II	92·02	13·48
III	22·15	126·8	II	28·67	7·72	I	93·63	13·52
Umw.-Pkt. bei 22·25° abs.			I	29·02	7·76	II	94·91	13·51
III	22·21	56·7	II	29·91	7·56	I	95·02	13·54
II	22·35	21·9	II	31·13	7·64	III	95·21	13·56
I	22·87	10·12	II	31·37	7·61	II	97·42	13·68
I	22·92	8·94	III	31·53	7·68	I	100·08	13·66
II	23·14	6·45	III	32·01	7·56	I	104·67	13·72
II	23·32	6·57	I	33·24	7·84	I	108·94	13·79

Tabelle 2. Molwärme des kondensierten CH_3D.

Reihe I: 0·06843 Mole (27. 4. 1937). Reihe III: 0·07822 Mole (22. 5. 1937).
Reihe II: 0·07821 Mole (21. 5. 1937). Reihe IV: 0·05948 Mole (14. 12. 1937).

Reihe	T_m abs.	C_p
III	11·36	1·02
II	11·85	1·03
III	12·62	1·30
II	12·85	1·32
III	13·08	1·53
III	13·10	1·46
I	13·20	1·71
I	13·22	1·54
IV	13·30	1·82
IV	13·59	1·88
I	13·97	2·12
III	14·08	1·87
IV	14·50	2·26
I	14·55	2·24
I	14·60	2·23
III	14·65	2·31
III	14·75	2·48
IV	14·90	2·39
IV	15·38	4·38
I	15·47	8·30
IV	15·52	8·04
I	15·53	9·28
III	15·55	9·69
IV	15·65	17·0
IV	15·70	28·5
IV	15·76	41·2
Umw.-Pkt. bei 15·88° abs.		
IV	15·88	17·5
III	15·89	14·97
I	15·99	9·01
IV	16·05	4·17
I	16·09	6·89
III	16·70	2·85
IV	17·11	3·20
I	17·55	3·23
IV	17·77	3·03
I	17·80	3·31
III	18·10	3·43
IV	18·30	3·70
III	18·70	3·64
III	19·00	3·91
IV	19·23	4·53
I	19·72	4·51
IV	19·82	4·59
II	19·86	4·49
III	20·02	4·70
III	20·04	4·64
I	20·07	4·81
III	20·22	4·78
IV	20·28	5·08
I	20·34	4·99
IV	21·08	6·07
IV	21·14	6·12
I	21·49	6·58
I	21·74	7·23
IV	21·76	7·58
III	21·88	7·30
IV	22·21	8·99
III	22·32	9·64
IV	22·35	9·03
I	22·59	9·92
I	22·66	11·86
IV	22·66	12·55
III	22·72	13·09
IV	22·81	13·35
III	23·02	36·6
IV	23·03	47·1
IV	23·05	58·0
I	23·14	63·5
III	23·14	68·8
IV	23·14	116·7
Umw.-Pkt. bei 23·19° abs.		
III	23·45	10·48
IV	23·55	6·66
IV	23·83	5·68
III	24·50	5·42
IV	24·50	5·42
I	25·06	5·41
I	25·21	5·54
III	25·61	5·48
III	25·70	5·48
I	26·64	5·60
III	26·82	5·56
I	27·15	5·65
III	27·41	5·65
II	27·50	5·76
I	28·12	5·57
III	28·90	5·76
III	28·94	5·77
I	29·60	5·88
I	30·08	6·00
III	30·39	5·97
III	30·50	5·95
III	31·88	6·10
III	32·02	6·15
III	32·98	6·24
II	33·32	6·23
III	33·48	6·30
III	34·06	6·36
III	34·89	6·44
III	35·14	6·49
II	35·56	6·61
III	36·24	6·59
III	36·38	6·64
III	37·50	6·75
II	37·90	6·87
III	39·26	6·93
II	40·48	7·10
III	41·45	7·19
II	42·95	7·35
III	43·69	7·41
III	45·81	7·54
II	46·03	7·66
II	48·77	7·90
II	51·36	8·05
III	51·90	8·01
II	53·82	8·19
III	54·82	8·27
II	56·16	8·39
III	57·80	8·44
III	60·79	8·58
II	64·03	8·87
III	66·60	8·92
II	68·57	9·21
III	69·05	9·14
III	71·44	9·22
II	72·42	9·41
III	73·73	9·41
III	76·30	9·44
II	76·34	9·55
III	78·68	9·63
II	79·67	9·59
II	79·94	9·78
II	83·18	9·86
II	83·39	10·00
I	83·85	10·00
III	85·62	9·95
I	86·46	10·13
II	86·86	10·17
II	86·91	10·35
Schmelzpkt. bei 90·42° abs.		
I	92·46	12·95
I	92·46	13·08
III	92·50	13·00
I	94·65	13·20
I	95·13	13·00
III	96·37	13·06
I	96·48	13·23
II	96·91	13·16
II	97·18	13·20
I	97·73	13·37
III	98·29	13·13
II	99·45	12·99
I	100·32	13·51

Tabelle 3. Schmelz- und Umwandlungswärmen.

Gas	Datum		Molmenge	Temperaturintervall	Schmelz- oder U.-Wärme cal/Mol	Mittelwert
CD_4	23. 1. 1937	Schmelzwärme	0·06007	88·60—93·78	215·7	215·7
	23. 1. 1937	„	0·06062	88·55—95·21	215·3	
	23. 1. 1937	„	0·06062	88·41—90·37	216·5	
	23. 1. 1937	„	0·06062	88·36—91·84	216·4	
	23. 1. 1937	„	0·06062	89·49—90·79	214·8	
	23. 1. 1937	„	0·06062	89·06—90·92	215·4	
	23. 1. 1937	Umwdl.-Wärme 24·75°—28·75°	0·06007	25·07—27·97	58·7	58·7
	23. 1. 1937	„	0·06007	24·95—27·85	58·8	
	23. 1. 1937	„	0·06007	25·74—28·84	58·5	
	23. 1. 1937	Umwdl.-Wärme 21·75°—22·75°	0·06007	21·60—23·42	19·9	19·8
	23. 1. 1937	„	0·06007	21·47—23·33	19·7	
CH_3D	27. 4. 1937	Schmelzwärme	0·06843	88·74—91·04	218·6	217·5
	22. 5. 1937	„	0·07822	89·05—90·95	216·6	
	21. 5. 1937	„	0·07821	88·39—92·97	218·3	
	21. 5. 1937	„	0·07821	88·52—92·62	216·4	
	21. 5. 1937	Umwdl.-Wärme 20·5°—24·5°	0·07821	21·75—25·05	44·8	44·4
	22. 5. 1937	„	0·07822	20·90—24·95	44·4	
	22. 5. 1937	„	0·07822	21·00—24·88	44·1	
	27. 4. 1937	Umwdl.-Wärme 15·0°—17·5°	0·06843	15·18—19·48	13·7	13·6
	22. 5. 1937	„	0·07822	15·09—18·35	13·5	

wärme nicht möglich ist, wurde der Wärmeinhalt für ein bestimmtes Temperaturintervall angegeben. Alle aufgefundenen Umwandlungen zeigen die Erscheinung der Hysterese. Wir haben die durch den Schmelzpunkt, bzw. die Umwandlungspunkte abgegrenzten Bereiche der einzelnen Modifikationen aus Gründen der Zweckmäßigkeit von hohen nach tiefen Temperaturen hin fortschreitend mit I, II und III bezeichnet.

Die von Eucken und seinen Mitarbeitern für CD_4 gefundenen calorischen Werte stimmen mit den unserigen ganz gut überein. Ebenso liegen die von diesen Autoren für die Umwandlungstemperaturen angegebenen Daten nur wenig tiefer als unsere Beobachtungen, wobei berücksichtigt werden muß, daß wir die für die Erwärmung gültigen Werte benutzt haben, die natürlich obere Grenzwerte sind. Unsere Schmelztemperatur liegt 0·38° höher; im Einklang damit ist die Schmelzpunktsschärfe des hier untersuchten CD_4 erheblich größer als die des in Göttingen untersuchten Gases.

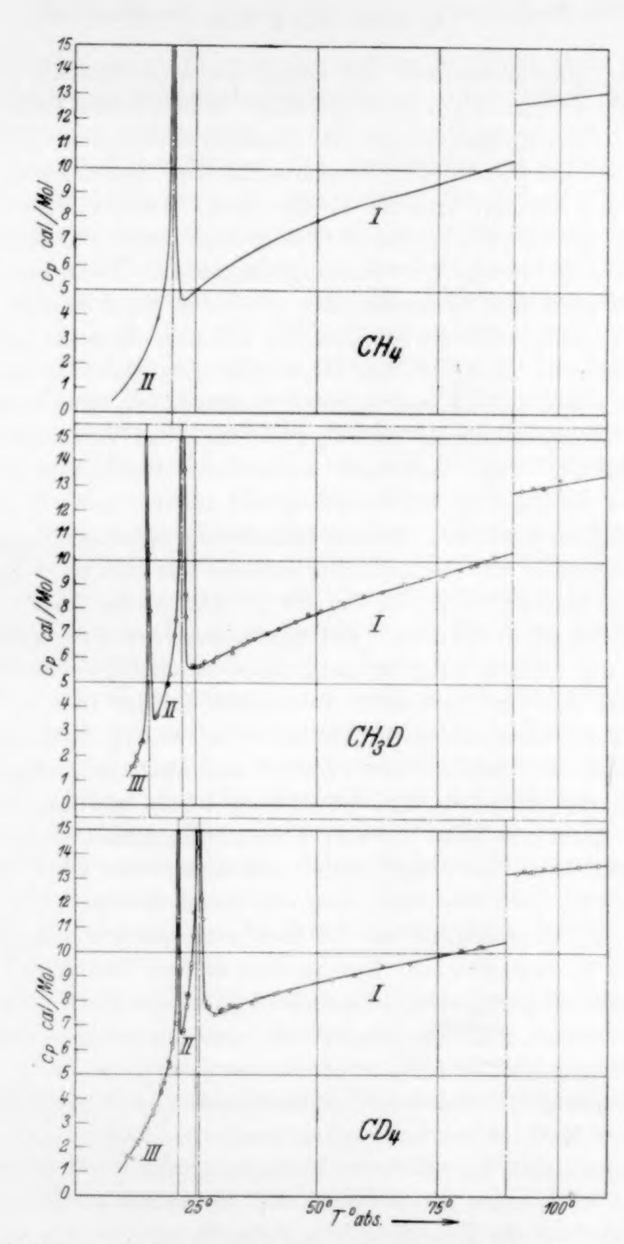


Abb. 4. Molwärme der kondensierten Gase CH_4, CH_3D und CD_4. Man beachte, daß die Deuteriumverbindungen zwei Tieftemperaturumwandlungen zeigen, während CH_4 nur eine aufweist. Die untere CH_3D-Umwandlung bei 15·88° abs. ist die tiefste je beobachtete Gitterumwandlung überhaupt.

2. Das überraschendste und sofort ins Auge fallende Ergebnis ist aus Abb. 4 unmittelbar zu entnehmen. Man erkennt, daß das CH_4 nur einen Umwandlungspunkt, die deuterierten Methane CH_3D und CD_4 dagegen je zwei Umwandlungen aufweisen. Dabei ist die untere Umwandlung deutlich schärfer als die obere. Der untere Umwandlungspunkt des CH_3D zeigt die tiefste bei einer reinen Substanz bisher überhaupt aufgefundene Umwandlungstemperatur. Es ist unerwartet, daß durch einfachen Isotopenersatz in einem Molekül eine makroskopisch leicht nachweisbare, neue Erscheinung ausgelöst wird, wie es das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes darstellt.

Im Hinblick auf die gute Schmelzpunktsschärfe ist es unmöglich, die doppelte Umwandlung des CD_4 und CH_3D auf Verunreinigungen zurückzuführen. Eine mehrfach wiederholte Reinigung der Gase brachte für die Lage der Umwandlung und die Werte der Molwärmen keine merkliche Änderung. Zudem beeinflussen absichtlich zugeführte Verunreinigungen die Methanumwandlung nur wenig[1]). Als Verunreinigung kommt beim CD_4 nur 0·8% CD_3H, beim CH_3D vermutlich 0·7% CH_2D_2 in Betracht. Für die beobachtete Verdopplung der Umwandlung dürften diese Beimengungen unmöglich verantwortlich sein, zumal EUCKEN und seine Mitarbeiter gezeigt haben, daß die CD_4-Umwandlungen durch Zumischen von wenig CH_4 auch nur wenig beeinflußt werden. Entsprechend verändert die Zufügung von etwas CD_4 die einfache CH_4-Umwandlung kaum und hat jedenfalls nicht das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes zur Folge.

Es muß ferner als sicher gelten, daß dieser eine Umwandlungspunkt des CH_4 auch der einzige ist, den dieses Gas besitzt, und daß bei tieferen Temperaturen als 10° abs. eine weitere Umwandlung nicht mehr zu erwarten ist. Der bündige Beweis für diese Tatsache ist schon früher durch eine Untersuchung über die Entropie des CH_4 geführt worden[2]). Würde nämlich ein weiterer noch unbekannter Umwandlungspunkt des CH_4 existieren, so müßte die nach den bisherigen Messungen bestehende Übereinstimmung von calorischer und statistischer Entropie verlorengehen, und man käme zu dem sinnlosen Ergebnis, daß die calorische Entropie größer als die statistische wird, obwohl bei der Berechnung der statistischen Entropie alle Möglichkeiten für die Einstellung des Moleküls im Phasenraum bereits

[1]) A. PERLICK, Diss. Göttingen 1936. A. EUCKEN und H. VEITH, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 275; **38** (1937) 393. [2]) A. FRANK und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. **36** (1937) 291.

berücksichtigt sind. EUCKEN hat später in seiner eben erwähnten Arbeit unsere mehr indirekte Schlußweise experimentell ergänzt und ist auf Grund von Messungen an CH_4-CD_4-Gemischen zu dem Schluß gekommen, daß das Methan CH_4 wenigstens bei normalem Druck keine Umwandlung zeigt, die der unteren des CD_4 entspricht.

In diesem Zusammenhang sind Beobachtungen des optischen Verhaltens von Interesse, über die der eine von uns Versuche mit Herrn KRUIS angestellt hat. Die CH_4-Umwandlung machte sich optisch im Polarisationsmikroskop überhaupt nicht bemerkbar; oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes ist der Kristall völlig isotrop. Dieses Verhalten wird von den Methanen CD_4 und CH_3D am oberen Umwandlungspunkt vollständig geteilt. Dagegen werden die isotropen Phasen II des CD_4 und CH_3D bei weiterer Abkühlung beim Übergang in die Phase III schwach doppelbrechend. Der optische Befund verrät also einwandfrei, daß die CH_4-Umwandlung den oberen Umwandlungspunkten der deuterierten Methane entspricht. Diese Folgerung ist mit den EUCKENschen Versuchen über das Verhalten von CH_4-CD_4-Gemischen in Einklang, nach denen die CH_4-Umwandlung beim Zusatz von mehr und mehr CD_4 monoton in die obere CD_4-Umwandlung (und nicht in die untere!) übergeht.

Demnach wird auch bei den Methanen die von KRUIS und CLUSIUS aufgestellte Regel befolgt, nach der bei homöopolaren Verbindungen durch Deuteriumersatz die Umwandlungen nach höheren, die Schmelzpunkte nach tieferen Temperaturen zu verschoben werden. Im Sinne der gleichen, zuerst bei den Schwefel- und Selenwasserstoffen gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind die Umwandlungswärmen der D-Verbindungen größer und ihre Schmelzwärmen kleiner als die der H-Verbindungen[1]).

3. Nach den an CH_3D und CD_4 gemachten Erfahrungen darf man das Auftreten zweier Umwandlungspunkte auch für die Gase CD_3H und CH_2D_2 erwarten. Dies hat inzwischen der eine von uns für reines CH_2D_2 gemeinsam mit J. FREEMAN bestätigen können. Das normale Verhalten der Methane ist also durch zwei Umwandlungen gekennzeichnet und das Fehlen der unteren Umwandlung beim CH_4 muß als Besonderheit gelten, während infolge der historischen Reihenfolge in der Auffindung der Umwandlungen der Sachverhalt zunächst umgekehrt zu liegen schien.

[1]) A. KRUIS und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 156.

Die wahren Ursachen dieser Merkwürdigkeit sind uns in den Einzelheiten zwar noch verborgen. Man wird aber die Mitwirkung der Nullpunktsenergie für das Verschwinden der CH_4-Umwandlung annehmen müssen, wie früher schon angedeutet wurde[1]). Die mit einer Pendelschwingung des Gesamtmoleküls verknüpfte Bewegung hat von allen fünf Methanen beim CH_4 die größte Nullpunktsenergie. Ebenso wie nun beim kondensierten Helium die Nullpunktsenergie das Auftreten einer gewöhnlichen festen Phase beim Sättigungsdruck überhaupt verhindert, dürfte beim CH_4 die Nullpunktsenergie gerade so groß sein, daß die Bildung der bei den übrigen Methanen vorliegenden doppelbrechenden Modifikation unmöglich ist. Es steht eben noch bei den tiefsten Temperaturen dem CH_4-Kristall durch die Nullpunktsbewegung so viel Energie zur Verfügung, daß gerade noch die Phase II, aber nie der Kristall III stabil sein kann.

Damit fällt einiges Licht auf den Ausgangspunkt unserer Arbeit. Wenn wir auch noch keine endgültige Klärung hinsichtlich der Natur der Methanumwandlungen erzielen konnten, so haben sich doch keine Beweise gegen die Auffassung der oberen Umwandlung als Rotationsumwandlung bringen lassen. Eine Anzahl von Tatsachen spricht sogar dafür. Denn es ist einwandfrei festgestellt, daß durch Isotopenersatz eine s t a r k e Beeinflussung nur der Umwandlungen und der Molwärmen in ihrer unmittelbaren Nähe, nicht aber des Verlaufes der Molwärme bei höheren Temperaturen und auch nicht des Schmelzprozesses stattfindet. Es ist sogar charakteristisch, daß sich am Schmelzpunkt alle Methane fast gleich verhalten. Dies zeigt, daß eine Veränderung des Potentialfeldes des Gitters durch Isotopenersatz tatsächlich nicht nachweisbar ist. Zu demselben Ergebnis hat das Studium der Entropie des CH_3D geführt, das auf eine völlige Gleichberechtigung in der räumlichen Lagerung der H- und D-Atome in der Phase III hinweist[2]).

Die weitere Bearbeitung der Aufgabe ist klar vorgezeichnet. Sobald die Gase CH_2D_2 und CD_3H genauer untersucht sind, bei denen hinsichtlich der Zahl der Umwandlungen mit keinen neuen Überraschungen zu rechnen ist, wird die Untersuchung einiger typischer Vertreter der Silicium- und Germaniumwasserstoffe, von denen nur das SiH_4 bislang geprüft ist, von Interesse sein. Es ist einigermaßen schwierig, Vorhersagen über das Verhalten etwa des GeH_4, GeD_4 oder

[1]) A. Kruis, L. Popp und K. Clusius, Z. Elektrochem. **43** (1937) 665.

[2]) K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica **4** (1937) 1104.

SiD_4 zu machen. Denn es hat sich ja in zunächst sehr überraschender Weise gezeigt, daß durch Isotopenaustausch — den man gewöhnlich als einen recht geringfügigen Eingriff in das Molekül betrachtet — neue Effekte gerade an den Umwandlungen hervorgerufen werden. In diesem Zusammenhang verdient der Umstand Aufmerksamkeit, daß beim CH_3D die beiden Umwandlungen 7·31° voneinander entfernt sind, während beim CD_4 der Abstand nur noch 4·85° beträgt, obwohl gleichzeitig der „Schwerpunkt" der Umwandlungen von etwa 19·53° auf 24·67° heraufrückt. Es sieht also so aus, als ob mit steigender Umwandlungstemperatur die untere Gitterumwandlung die obere Umwandlung einholt. Gerade aus diesem Grunde ist es bedeutsam, daß SiH_4 nur eine einzige Umwandlung zeigt, und zwar mit Gitteränderung, die bei 63·4$_5$° abs. liegt[1]). Wir möchten danach erwarten, daß auch SiD_4, GeH_4 und GeD_4 nur eine Umwandlung aufweisen werden. Für die theoretische Forschung ergibt sich aber die Aufgabe, die Existenz zweier dicht aufeinander folgender Umwandlungen als das „naturnotwendige" normale Verhalten der Methane darzutun.

4. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß der eine von uns gemeinsam mit Herrn G. Wolf kürzlich einen weiteren Fall der in der vorliegenden Arbeit behandelten Art aufgefunden hat. Während der Bromwasserstoff *HBr* drei Umwandlungen aufweist, verschmelzen bei *DBr* die beiden oberen Umwandlungspunkte zu einem einzigen, so daß dieses Gas nur zwei Umwandlungen besitzt. Über diese Merkwürdigkeit wollen wir demnächst ausführlicher berichten.

Der eine von uns dankt der I.G.-Chemikerhilfe für die Gewährung eines Stipendiums. Ferner sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten, Herrn Mechanikermeister E. Holz für den Bau des Verflüssigers und Herrn Oberwerkführer M. Steigelmann für technische Hilfeleistungen zu vielem Dank verpflichtet.

[1]) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 213.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

Über hochverdünnte Flüssigkeitsgemische.

Von

H. Harms.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Halle/Wittenberg.)

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 40.)

Es werden genaue Dichtemessungen (drei Einheiten in der 7. Dezimale) an verdünnten Flüssigkeitsgemischen mitgeteilt. An diesen Messungen wird geprüft, von welcher Konzentration ab die Raumbeanspruchung des Gelösten konstant ist (Volumenadditivität). Die Ergebnisse werden mit entsprechenden Messungen der Mischungswärmen (zur Prüfung der Energieadditivität) verglichen. Aus neu bestimmten Verdampfungswärmen und Mischungswärmen wird die Solvatationsenergie der gelösten Moleküle genauestens bestimmt. Ferner wird angegeben die molare Raumbeanspruchung von Äthanol, der nur aus Einermolekülen besteht und die von dem jeweiligen molekularen Verteilungszustand abhängige Verdampfungsarbeit, die bei der Überführung von 1 Mol Alkohol aus verschiedenen Lösungen in den Dampfzustand aufgewandt werden muß.

Einleitung.

Flüssigkeiten stellen sich uns als eine verhältnismäßig dichte Aneinanderlagerung von Teilchen molekularer Größe, als ein „molekulares Gemenge“ mit wohldefinierten und experimentell bestimmbaren makroskopischen Eigenschaften vor. Mischen wir zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten, so findet je nach dem Wechselspiel zwischen der eine vollkommene molekulare Durchmischung anstrebenden Molekularbewegung und den zwischen den gestalthaften molekularen Teilchen bestehenden Kraftwirkungen eine nach Art und Grad bestimmte Durchmischung statt. Fragen wir nach den Eigenschaften solcher „molekularer Gemenge“, d. h. fragen wir nach den für die makroskopischen Eigenschaften solcher Gemenge gültigen „Mischungsregeln“, so stehen wir — wie das aus dieser molekularen Darstellung deutlich wird — bei der Beantwortung dieser Frage vor einer überaus schwierigen Aufgabe. Bei allen hier einsetzenden Diskussionen[1]) ist

[1]) Siehe hierzu die Arbeiten von K. Fredenhagen, Z. Physik **87** (1933) 62; **88** (1934) 806. Physik. Z. **36** (1935) 194, 321, 566. Z. ges. Naturwiss. **1** (1935) 278. Z. Elektrochem. **43** (1937) 28. E. Hückel, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

die Frage von grundlegender Bedeutung, ob sich beim Mischen die den Zustand einer Flüssigkeit am besten charakterisierenden Eigenschaften nämlich Volumen und Energie additiv verhalten. Die Diskussion dieser Frage hat deshalb eine so große Bedeutung, weil hier die Ansatzpunkte zu einer Theorie binärer Flüssigkeitsgemische liegen. K. L. WOLF und Mitarbeiter haben in zahlreichen Untersuchungen an einfachsten ionenfreien Flüssigkeitsgemischen, unter denen hier den Untersuchungen der Raumbeanspruchung und der Mischungswärmen eine besondere Bedeutung zukommt, sich bemüht, für die theoretische Erörterung dieser Frage zunächst eine breitere Beobachtungsgrundlage zu schaffen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen findet seinen Ausdruck in der Auffindung und Definition der Fachausdrücke „Mischung" und „Lösung"[1]), denen urbildliche Bedeutung im Bereich der Flüssigkeiten zukommt. Ihr Verhalten gegenüber den Mischungsregeln

$$E_{12} = c_1 E_1 + c_2 E_2$$

(E_1, E_2: molare Eigenschaften der zur Mischung gelangenden Komponenten 1 und 2; c_1, c_2: Molenbrüche) kann derart charakterisiert werden, daß sowohl die „Mischungen" als auch die „Lösungen", Abweichungen von diesen Mischungsregeln zeigen. Flüssigkeitsgemische, die im ganzen Konzentrationsbereich den oben angegebenen Mischungsregeln genügen und die oft als „ideale" Mischungen definiert wurden, gibt es im Bereich wirklicher Flüssigkeiten nicht. Nur einige Mischungen (z. B. die dipollosen Flüssigkeitsgemische wie Cyclohexan—Benzol oder Benzol—Hexan) zeigen einfach zu übersehende, vorwiegend durch Packungseffekte bedingte Abweichungen, die, falls sie auf 1 Mol einer Komponente bezogen werden, in der angenäherten Linearität der Abweichungen mit der Konzentration zum Ausdruck kommen[2]). Gegenstand dieser Arbeit ist das Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische, in denen die eine Komponente stark im Überschuß ist („hochverdünnte" Flüssigkeitsgemische), zu untersuchen, wobei insbesondere die Frage nach der Volumen- und Energieadditivität in solchen hochverdünnten Flüssigkeitsgemischen experimentell untersucht und einige daraus abzuleitende Folgerungen

[1]) Siehe hierzu K. L. WOLF, Z. ges. Naturwiss. **2** (1936) 297. [2]) K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit. K. FREDENHAGEN sowie E. HÜCKEL, loc. cit., weisen demnach auch darauf hin, daß diese Mischungsregeln keine befriedigende Grundlage einer allgemein gültigen Theorie binärer Flüssigkeitsgemische darstellen.

bezüglich anderer Eigenschaften aufgezeigt werden sollen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf die Frage zu lenken sein, ob und von welcher Verdünnung ab Volumen- und Energieadditivität tatsächlich beobachtet werden kann. Obwohl die experimentelle Beantwortung dieser Frage für die theoretischen Arbeiten sehr groß ist, ist die Zahl der Beobachtungen, die dieser Frage einen sicheren Boden geben könnten, bisher äußerst spärlich. Eine gewisse Grundlage geben frühere von uns ausgeführte Messungen der Orientierungspolarisation P', der Mischungswärmen Q und der Raumbeanspruchung V. Während die Messungen der Mischungswärmen bereits mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden konnten, fehlten bisher die entsprechenden Messungen der Dichten, die, da Abweichungen von der Mischungsregel

$$V_{M_{12}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2}$$ [1])

im Bereich hochverdünnter Flüssigkeitsgemische bestimmt werden sollen, mit großer Genauigkeit ausgeführt werden mußten. Im folgenden Teil wird eine für solche Messungen geeignete Apparatur beschrieben.

Experimenteller Teil.

I.

Zur Bestimmung der Dichten von Flüssigkeitsgemischen wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Dichtemessungen mit größter Genauigkeit auszuführen. Dazu schien es zweckmäßig, die Auftriebsmethode von Kohlrausch und Hallwachs[2]) zu einer Differenzmethode, wie sie von W. Prang[3]) kürzlich zur Messung genauester Dichten von wässerigen Elektrolytlösungen angegeben wurde, weiter auszubauen. Prinzip der Messung ist die unter weitgehend gleichen Bedingungen durchgeführte Differenzwägung zweier ähnlicher Schwimmer, die in Flüssigkeiten verschiedener Dichte tauchen.

Bei der Entwicklung der Apparatur waren neben den durch die vorliegende Aufgabe gegebenen Erfordernissen noch andere Gesichtspunkte maßgebend, von denen hier zwei erwähnt seien:

1. H. Behrens[4]) findet bei seinen auf einer dilatometrischen Methode beruhenden Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von

[1]) Der Index M bedeutet, daß auf molare Mengen bezogen wird. [2]) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Wied. Ann. **50** (1893) 118; **53** (1894) 14. [3]) W. Prang, Ann. Physik **31** (1938) 681. [4]) H. Behrens, Diss. Halle 1938.

Alkoholen bei bestimmten Temperaturen (39° C) Unregelmäßigkeiten (Sprünge, Hysteresiserscheinungen), die — falls das Experiment bestätigt werden kann — als eine Folge molekularer Umordnung in den betreffenden Flüssigkeiten angesehen werden müssen[1]). Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Frage, die mit den von J. MAGAT[2]) untersuchten Anomalien verschiedener Eigenschaften des Wassers zwischen 35° und 40° in Zusammenhang stehen könnte, ist vorgesehen, mit Hilfe der weiter unten beschriebenen Apparatur auf einem experimentell unabhängigem Wege diese Frage durch Messung der Temperaturabhängigkeit genauester Dichten zu entscheiden.

2. Auf dem Gebiet der technischen Schmierung, insbesondere der Grenzschmierung, ist heute vor allem die Frage nach der Haftfestigkeit der Schmiermittelmoleküle an dem Lagermetall bzw. den Lagerersatzstoffen von ausschlaggebender Bedeutung. Die Beantwortung dieser Frage soll ebenfalls mit Hilfe der Apparatur erfolgen. Hierzu sollen zunächst Messungen an Flüssigkeitsgemischen durchgeführt werden, deren molekulare Zusammensetzung bekannt ist, und zwar derart, daß in den einen der beiden (mit dem gleichen Flüssigkeitsgemisch beschickten) Standzylinder definierte, optisch glatte Metallflächen (Folien bekannter Größe) hineingebracht werden. Sind die vielfach begründeten Vorstellungen über die bevorzugte Adsorption von Molekülen mit „aktiven“ (z. B. polaren) Gruppen richtig, so folgt, falls ein Flüssigkeitsgemisch mit verschiedenartigen „aktiven“ und „inaktiven“ Molekülen vorliegt, daß bei spezifischer Adsorption der einen Komponente eine Dichteänderung resultieren muß. Aus der Dichteänderung kann, da die Größe der Metalloberfläche makroskopisch ausmeßbar ist, die Zahl der pro Quadratzentimeter adsorbierten Moleküle (die „Besetzungszahl“) berechnet werden. Die Bedeutung dieser Zahl für die Schmierfähigkeit ist bisher noch nicht recht erkannt bzw. untersucht worden. Messungen bei verschiedenen Temperaturen gestatten, aus der Temperaturabhängigkeit der „Besetzungszahlen“ die Haftfestigkeit der Moleküle zu berechnen. Eine Überschlagsrechnung an einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch ergab für die bei spezifischer Adsorption auftretende Dichteänderung unter der Annahme, daß die „aktiven“ (Dipol-)Moleküle vom Metall nur

[1]) In Weiterführung der Dissertationsarbeit von H. BEHRENS werden an unserem Institut teilweise seine Messungen nach der gleichen Methode mit größerem experimentellem Aufwand von R. GRAFE wiederholt. [2]) J. MAGAT, Ann. Chim. Physique **6** (1936) 108.

in monomolekularer Schicht adsorbiert werden und in den einen der beiden Standzylinder eine Metallfolie von 16 cm² Oberfläche gebracht wird, eine Änderung der Dichte um den Betrag 0·00000004. Erhöht man die Zahl der Metallfolien, so erhöht sich entsprechend die Dichteänderung und damit die Meßgenauigkeit. Immerhin muß für derartige Messungen eine Genauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale der Dichte gefordert werden.

Da in der vorliegenden Arbeit organische Flüssigkeiten wie Methanol, Äthanol, Benzol, Cyclohexan und ihre Gemische zur Messung gelangen sollten und diese Substanzen einen im Verhältnis zum Wasser großen Ausdehnungskoeffizienten haben, mußte bereits bei einer für die vorliegende Arbeit hinreichenden Meßgenauigkeit von einigen Einheiten in der 7. Dezimale besondere Sorgfalt auf die Konstanz der Temperatur während der Messung gelegt werden. Aus diesem Grunde war es nicht mehr möglich, auf eine Temperaturbestimmung der Meßflüssigkeit während des Versuches zu verzichten. Weiter mußte, da die zur Messung gelangenden Flüssigkeiten bereits bei Zimmertemperatur einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck haben, die Verdampfung möglichst weitgehend behindert werden, so daß hierdurch keine wesentlichen Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische eintreten konnten. Der Aufbau der Apparatur wurde in seiner ganzen Anlage so vorgenommen, daß bei einem späteren Wechsel der Schwimmer (Übergang zu größeren Schwimmern) die für weitere Messungen notwendige Meßgenauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale der Dichte erreichbar sein sollte.

Der Aufbau der Apparatur.

Zur Vermeidung von Erschütterungen wurde im Erdgeschoß ein schwerer Zementsockel (*Zs*)[1] 1 m tief in die Erde hineingelassen. Auf seine mit dem Fußboden in gleicher Höhe liegende quadratische Oberfläche wurde, zur weiteren Dämpfung von eventuell vorhandenen Erschütterungen, eine 1 cm dicke Eisenfilzplatte (*E*) gelegt. Auf dieses Fundament wurde ein Block (*B*) massiv gemauert, dessen Vorderansicht aus der Abb. 1 zu ersehen ist. Zwischen den an den Seiten hochgezogenen Wänden (*W*) dieses Blockes befindet sich ein 150 l fassender Thermostat (*T*), der gegen Temperaturschwankungen des Zimmers gut isoliert ist. Eine 2 cm starke Schieferplatte (*Sp*),

[1]) Die Buchstaben in Klammern geben die Bezeichnung der Gegenstände in der Abb. 1, bzw. weiter unten in der Abb. 2.

die mit Filzunterlage auf den Wänden des Blockes liegt, dient als Aufstellung für Waage (*Wg*) und Galvanometer (*G*). Wie genaue Beobachtungen der Schwingungen der Waage und des 4 m langen Lichtzeigers des Galvanometers zeigten, werden durch kräftiges Auf- und Abgehen verursachte Erschütterungen des Fußbodens nicht auf die Meßinstrumente übertragen.

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Präzisionsdichten.

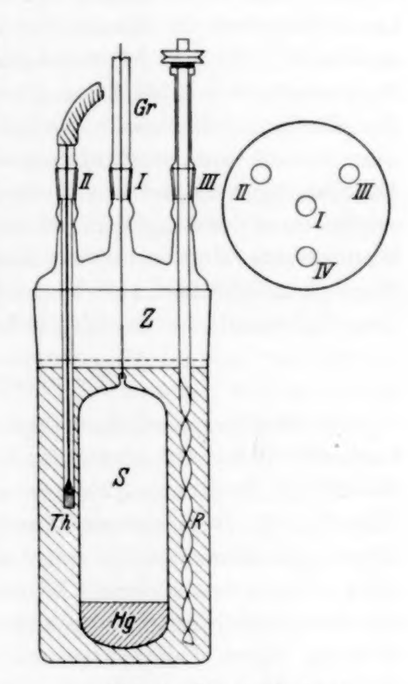


Abb. 2. Standzylinder und Schwimmer.

Abb. 2 zeigt Konstruktion und Größenverhältnisse der zu den Messungen benutzten Standzylinder (*Z*) und Schwimmer (*S*). Die Standzylinder wurden im allgemeinen mit etwa 1 l Flüssigkeit beschickt. Die Schwimmer enthielten jeweils soviel Quecksilber (*Hg*), daß sie in den betreffenden Lösungsmitteln ein Gewicht von einigen 0·1 g hatten; ihr Volumen betrug bei den bisher ausgeführten Versuchen 300 cm³.

Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische infolge Verdampfung wurden soweit irgend möglich durch Verwendung der Schliffe I bis IV vermieden. Die Einführung der Thermoelemente (*Th*) durch den Schliff II in den Standzylinder, sowie die Konstruktion des Rührers (*R*), der in einem auf den Schliff III gesetzten als Führung dienenden K.P.G.-Rohr läuft, ist aus der Abbildung zu ersehen. Schliff IV nimmt die Arretiervorrichtung für die Schwimmer auf und dient gleichzeitig als zeitweilige Öffnung für die Zugabe von Lösungen. Die Verdampfung der Flüssigkeitsgemische durch den für die Aufhängung der Schwimmer erforderlichen offenen Schliff I wird erschwert durch ein 15 cm langes Glasrohr (*Gr*), das durch die zwei Bohrungen (*B* in Abb. 1) der Grundplatte der Waage unmittelbar in die allseitig verschlossene Waage führt. Gleichzeitig dient das Glasrohr zum Schutz der Aufhängevorrichtung gegen Luftströmungen. Die Standzylinder stehen auf einem fest im Thermostaten eingebauten verchromten Messingtisch (*M* in Abb. 1), der für jeden der beiden Standzylinder drei bewegliche Klemmen trägt, die die Zylinder gegen ihren oft erheblichen Auftrieb im Wasser halten und eine reproduzierbare Justierung der Standzylinder ermöglichen.

Temperaturkonstanz.

An die Temperaturkonstanz mußten, wie bereits erwähnt, ganz besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Eine Abschätzung für die zu fordernde Temperaturkonstanz ergab unter Benutzung eines für die vorgesehenen Messungen angenommenen größten Ausdehnungskoeffizienten bei einer angestrebten Dichtegenauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale eine zulässige Fehlergrenze in der Temperaturbestimmung von $^2/_{10000}$ Grad C. Zur Erreichung und Prüfung dieser Temperaturkonstanz wurden folgende Maßnahmen ergriffen: Das Zimmer wurde mit Hilfe von drei elektrischen Widerständen über ein Kontaktthermometer und ein Vertix-Relais geheizt. Durch einen schnell laufenden Ventilator wurde eine kräftige Durchmischung der Luft erzielt und Wärmeschichtungen im Zimmer vermieden. Die Temperatur des Zimmers konnte so über die ganze Dauer einer Versuchsreihe — in der Regel waren dies 10 bis 14 Stunden — auf $^2/_{10}$ Grad C konstant gehalten werden. In dem 150 l fassenden Wasserthermostaten befanden sich zwei symmetrisch angeordnete Heizlampen mit je 100 Watt, deren Schaltung in derselben Weise wie die der drei Widerstände im Zimmer erfolgte, jedoch unter Ver-

wendung eines besonders empfindlichen Kontaktthermometers (1° C entsprach auf der Temperaturskala einer Länge von 1 cm). Zwei Rührer (R_2), die von zwei Synchronmotoren angetrieben wurden, ergaben eine stets gleichmäßige Rührung des auf 20·0° C gehaltenen Wassers in dem Thermostaten. Die Schwankungen der Thermostatentemperatur, deren volle Periode klein gegenüber der Dauer eines Versuches war, wurden mit einem BECKMANN-Ultrathermometer zu $^1/_{1000}$ Grad C gemessen.

Zur Bestimmung der Temperaturdifferenzen der Meßflüssigkeiten in den beiden Standzylindern dienten die bereits erwähnten Thermoelemente (siehe Abb. 2). Je sechs Lötstellen des Kupfer—Konstantan-Thermoelements waren nahe am Rande eines zylindrischen Aluminiumblockes elektrisch gut isoliert in 1 mm Bohrungen eingeführt. Die Abmessungen der Aluminiumblöcke entsprachen den Größenverhältnissen einer gewöhnlichen Thermometerkugel. Die Aluminiumblöcke, die etwas Spiel in dem sie umgebenden dünnwandigen Glasrohr haben, wurden, um bessere Wärmeleitung zu erzielen, mit WOODschem Metall eingegossen. Der bei Temperaturdifferenzen auftretende Thermostrom wurde mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun gemessen. Da für die vorliegenden Messungen das Galvanometer nur als Nullinstrument benutzt wurde, konnte auf eine genaue Bestimmung des Galvanometerausschlages in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz in den beiden Meßzylindern verzichtet werden. Eine verhältnismäßig rohe Messung ergab jedoch, daß ein Ausschlag von 10 cm auf der 4 m vom Galvanometer befindlichen Skala etwa einer Temperaturdifferenz von $^1/_{100}$ Grad C entsprach. Da 2 mm auf der Skala noch abgelesen werden können, dürfte die Meßgenauigkeit in der Größe von einigen $^1/_{10000}$ Grad C liegen.

Die Differenzwägung der Schwimmer.

Die Genauigkeit der Differenzwägung der Schwimmer war bei der gegebenen Versuchsanordnung im wesentlichen bestimmt durch die Art der Aufhängevorrichtung der Schwimmer und, wenn zu größten Schwimmern übergegangen wurde, durch die verhältnismäßig große durch die Reibung der Schwimmer in den Flüssigkeiten verursachte Dämpfung der Waage. Die Dämpfung der Waage wurde durch Austausch der üblichen Waagschalen mit den Waagschalen einer Mikrowaage im Bereich des Möglichen herabgesetzt. Die Auf-

hängevorrichtung bestand, wenn bei der Beschreibung von oben angefangen wird, aus einem verchromten S-Haken, einer silbernen feingliedrigen Kette (zur Einstellung der Schwimmerhöhe in den Standzylindern), der Mikrowaagschale, zwei vergoldeten ineinander gehakten Stahldrähten mit Öse und einem Platinhaardraht. Der Platinhaardraht ($r = 0{\cdot}05$ mm) wurde in der üblichen Weise[1]) behandelt und in den gerade zur Messung gelangenden, organischen Lösungsmitteln aufbewahrt. Die Gleichgewichtslagen der Waage wurden jeweils aus sieben mittleren Schwingungen von 14 bis 16 noch beobachtbaren Schwingungen bestimmt. Vor jeder Meßreihe wurde der Nullpunkt der Waage über mehrere Stunden beobachtet. Er war, wenn alle sonstigen Bedingungen (Konstanz der Temperatur usw.) erfüllt waren, innerhalb der Meßfehler konstant. Die Gewichtsbestimmungen der Schwimmer in den verschieden konzentrierten Flüssigkeitsgemischen erfolgte stets mehrmals und nach öfterem Rühren der Meßflüssigkeit. Die Werte blieben bei weiterem Rühren konstant, was zugleich die Gewähr für eine volle Durchmischung der Flüssigkeiten gab[2]). Die Differenzgewichte der Schwimmer konnten so stets auf $\pm {}^1/_{20}$ mg bestimmt werden, woraus sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Meßgenauigkeit von 3 Einheiten in der 7. Dezimale der Dichte ergibt.

Herstellung der Konzentrationen der Flüssigkeitsgemische.

Die mit der beschriebenen Apparatur zu erreichende Meßgenauigkeit erfordert, wenn die Ergebnisse voll ausgewertet werden sollen, eine genaue Bestimmung der Konzentration der Flüssigkeitsgemische. Volumetrische Pipettierungen mit Mikrobüretten wurden versucht, waren aber nicht mehr ausreichend. Die kleinsten Konzentrationen (Molenbruch $< 0{\cdot}001$) wurden durch Zugabe von Stammlösungen, deren Konzentrationen vorher gravimetrisch bestimmt wurden, die höheren Konzentrationen (Molenbruch $> 0{\cdot}001$) durch Zugabe der reinen zu lösenden Komponente aus einer Mikrowägebürette[3]) (Inhalt $\sim 10\ cm^3$) hergestellt. Die so erreichten Konzentrationen konnten mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden.

---

[1]) Siehe hierzu E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Braunschweig: Vieweg 1936. S. 137. W. Prang, Ann. Physik 31 (1938) 681. [2]) In Vorversuchen war die Wirkung der Rührer (R) bereits mit Farblösungen untersucht worden. [3]) S. J. Mika, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart: Enke 1939. S. 63.

Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen.

Die Alkohole „pro analysi" wurden nach der Vorschrift von P. WALDEN[1]) mit Aluminiumamalgam und Sulfanilsäure behandelt. Ihr Wassergehalt beträgt nach früheren Untersuchungen[2]) höchstens 1°/₀₀. Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff wurden in der üblichen Weise[3]) gereinigt. Das zur Eichung der Apparatur benutzte destillierte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Dichten des Wassers bei 20° C wurden dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt entnommen.

II.

Die zum Vergleich mit den volumetrischen Bestimmungen herangezogenen Mischungswärmen wurden von H. FRAHM und K. MERKEL[4]) mit einer bereits beschriebenen Apparatur[5]) durchgeführt. Die für den Zustand der Moleküle in hochverdünnten Mischungen weiter unten mitgeteilten Ergebnisse der Verdampfungswärmen von reinen Flüssigkeiten wurden nach Messungen von E. STEURER[6]) aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechnet.

Verfahren zur Auswertung der Messungen.

Bezeichnet R_1 und G_1 das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 1, R_2 und G_2 das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 2, so gilt bei der Differenzwägung der Schwimmer im Gleichgewicht, wenn ϱ_0 die Dichte (in g/cm³) des in beiden Zylindern befindlichen reinen Lösungsmittels bedeutet und die Herstellung des Gleichgewichtes durch Auflegen eines Gewichtes P_x auf der Seite des zweiten Schwimmers erzielt wurde:

$$G_1 - \varrho_0 R_1 = G_2 - \varrho_0 R_2 + P_x \text{ [7])}.$$

Befindet sich in dem einen der beiden Zylinder statt des reinen

---

[1]) P. WALDEN, Z. physik. Chem. **114** (1925) 281. [2]) Nach einer Titrationsmethode von K. FISCHER, Z. angew. Ch. **48** (1935) 394. [3]) Siehe z. B.: H. FRAHM, Würzburger Diss. 1937. [4]) H. FRAHM, Würzburger Diss. 1937 sowie K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. K. MERKEL, demnächst erscheinende Hallesche Dissertation. [5]) K. L. WOLF und H. FRAHM, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 411. [6]) E. STEURER, Würzburger Diss. 1937. E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101. Dort auch Beschreibung der zur Messung benutzten Apparatur. [7]) Alle Bestimmungen, die der Gewichte, der Volumina und der Dichten wurden auf Vakuum umgerechnet.

Lösungsmittels das Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte ϱ_{12} zu ermitteln ist, so gilt, wenn das Gleichgewicht der Waage durch Auflegen eines Gewichtes P_y (statt P_x) hergestellt werden konnte:

$$G_1 - \varrho_{12} R_1 = G_2 - \varrho_0 R_2 + P_y.$$

Durch Differenzbildung erhält man für die Dichte des Flüssigkeitsgemisches:

$$\varrho_{12} = \frac{P_x - P_y}{R_1} + \varrho_0$$

und daraus für das Molvolumen von 1 g-Mol Mischung

$$V_{M_{12}}^{\text{exp.}} = \frac{M_{12}}{\varrho_{12}},$$

wobei M_{12} das mittlere Molekulargewicht bedeutet, was aus den Molekulargewichten der reinen Komponenten (M_1 bzw. M_2) und den Molenbrüchen (c_1 bzw. c_2) nach der einfachen Mischungsregel (1) zu berechnen ist:

$$M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2. \tag{1}$$

Betrachten wir nun zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, so gilt, wenn man von den Wirkungen an den Grenzflächen absieht, die strenge Gültigkeit der Volumenadditivität, also:

$$V_{M_{12}}^{\text{ber.}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2}. \tag{2}$$

V_{M_1} = Molvolumen der Komponente 1, V_{M_2} = Molvolumen der Komponente 2.

Alle Abweichungen $\Delta V = V_{M_{12}}^{\text{ber.}} - V_{M_{12}}^{\text{exp.}}$,

die beim Mischen zweier mischbarer Flüssigkeiten gegenüber dieser Mischungsregel auftreten, sind auf Änderungen des Grades der molekularen Verteilung und auf Packungseffekte beim Lösungsvorgang zurückzuführen und sind bestimmt durch Größe und Gestalt der molekularen Teilchen und deren zwischenmolekulare Kräfte. In den folgenden Abb. 3, 5, 6 und 7 sind die Abweichungen nicht wie das durch die obige Gleichung definierte ΔV auf 1 Mol Lösung in Kubikzentimeter bezogen, sondern zur besseren molekularen Diskussion auf 1 Mol der zu lösenden Komponente 1.

$\Delta V / c_1 = \Delta V_{M_1}$ = „Änderung der Raumbeanspruchung bezogen auf 1 Mol der Komponente 1."

Gleichzeitig wird hierdurch der beste Vergleich mit den Ergebnissen der in den gleichen Abbildungen auf 1 Mol der Komponente 1 bezogenen Mischungswärmen (Q_M) gegeben.

Vergleich der Ergebnisse aus Mischungswärmen und Raumbeanspruchung.

Die auf 1 Mol der Komponente 1 bezogenen Abweichungen von der Mischungsregel (2) geben bei einem binären Flüssigkeitsgemisch, falls Dichteänderungen der Komponente 2 vernachlässigt werden können, ein quantitatives Maß für die Änderungen des Molvolumens der Komponente 1 mit der Konzentration. Als ein Beispiel nennen wir das Flüssigkeitsgemisch Äthylalkohol — Cyclohexan. Das durch den *OH*-Dipol des Alkohols nur wenig polarisierbare Cyclohexan hat eine im Vergleich zu anderen Mischungspartnern wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff nur geringe Wechselwirkung mit dem Alkohol, was, wie weiter unten genauer gezeigt wird, seinen sichtlichen Ausdruck in der geringen Solvatationsenergie Alkohol—Cyclohexan findet. Mit einer wesentlichen Dichteänderung des Cyclohexans um den *OH*-Dipol des Alkohols ist daher nicht zu rechnen. In der Abb. 3 sind die molaren Abweichungen ΔV_M sowie die auf 1 Mol bezogenen Mischungswärmen $-Q_M$ als Funktion der Alkoholkonzentration (Mischungspartner: Cyclohexan) aufgezeichnet. Die mit abnehmender Alkoholkonzentration zunehmende Volumendilatation ist quantitativ mit der Entassoziation der Alkoholübermoleküle zu erklären und zwar ergibt sich, wie im einzelnen gezeigt werden konnte[1]), daß durch den teilweisen Zerfall hochzähliger Übermoleküle mit großer Symmetrie

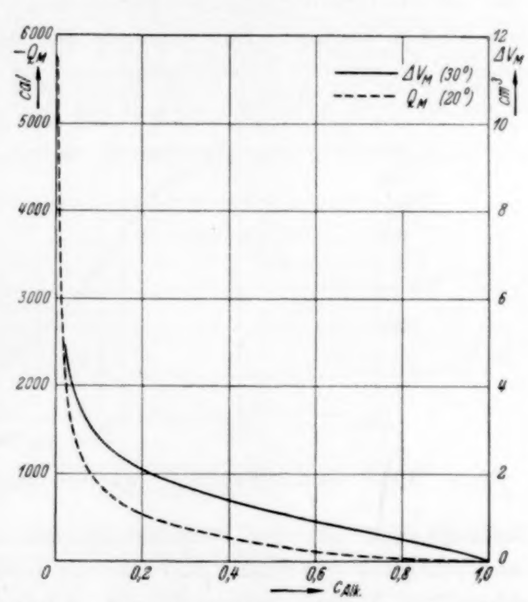


Abb. 3. Änderung der molaren Raumbeanspruchung (ΔV_M) und molare Mischungswärme ($-Q_M$) von Äthanol in Cyclohexan.

[1]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. H. Harms, Würzburger Diss. 1937.

(im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen) zunächst eine allmähliche Zunahme des Molvolumens stattfindet, die weiter in dem Konzentrationsbereich, in dem nach Ausweis der Orientierungspolarisation die Dreierkomplexe zerfallen, anwächst. Die größte Zunahme der Raumbeanspruchung (siehe den steilen Anstieg der $\Delta V_M/c$-Kurve im Konzentrationsbereich $c < 0{\cdot}05$) ist auf den Zerfall der dipollosen Alkoholdoppelmoleküle (Quadrupolmoleküle) zurückzuführen, der, wie die Orientierungspolarisation zeigt, bei einer Konzentration von $c = 0{\cdot}05$ beginnt. Das Ergebnis der Messungen der Mischungswärmen am gleichen Flüssigkeitsgemisch ist — wie schon erwähnt — in der gleichen Abbildung und in der Abb. 4[1]) veranschaulicht. Es

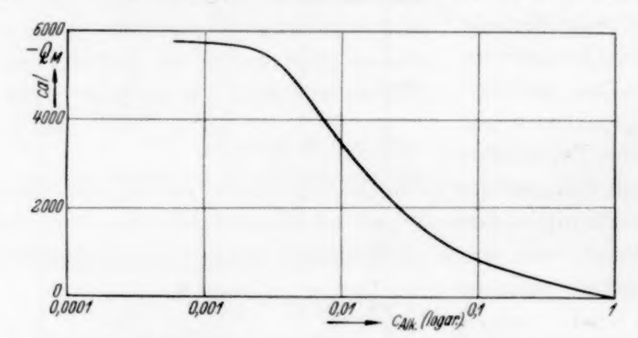


Abb. 4. Molare Mischungswärme ($-Q_M$) von Äthanol in Cyclohexan (20° C).

bestätigt das aus der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung gewonnene Bild über den molekularen konzentrationsabhängigen Verteilungszustand des Alkohols und ergibt die noch fehlenden energetischen Daten wie die Assoziationsfestigkeit der zwei- und dreizähligen Übermoleküle[2]). Darüber hinaus konnte aus der konzentrationsabhängigen Mischungswärme gefolgert werden, daß bei bestimmten, aus den Kurven ablesbaren Konzentrationen (siehe Abb. 4) der Zerfall der zweizähligen Alkoholübermoleküle beendet sein muß: Die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Mischungswärmen bleiben von dieser Konzentration ab konstant. Ist diese Folgerung richtig, so müssen alle konzentrationsabhängigen auf 1 Mol Alkohol be-

[1]) In Abb. 4 wurden, wie in allen jetzt folgenden Abbildungen zur besseren Veranschaulichung des Verhaltens der Flüssigkeitsgemische in den hochverdünnten Konzentrationsbereichen die Molenbrüche (c) im logarithmischen Maßstab aufgetragen. [2]) H. Frahm, Würzburger Diss. 1937 sowie K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit.

zogenen Eigenschaften von dieser Konzentration ab konstant werden. Insbesondere sollte das auch für die molare Raumbeanspruchung des Alkohols gelten. Die Prüfung dieser Frage war mit den bisherigen Dichtebestimmungen, die eine Genauigkeit von 2 Einheiten in der 5. Dezimale hatten, wegen des Anwachsens der Fehlergrenze bei der Differenz- und Quotientenbildung

$$V_{M_{12}}^{\text{ber.}} - V_{M_{12}}^{\text{exp.}} / c_1$$

mit zunehmender Verdünnung bei den erforderlichen kleinen Konzentrationen nicht mehr möglich. Jedoch lagen die Streuwerte meistens im Sinne eines weiteren Anwachsens des Molvolumens, wenn auch in einem Fall ein Umbiegen der $\Delta V_M/c$-Kurve angedeutet war[1]). Abb. 5 gibt nun in der $\Delta V_M/c$-Kurve die aus den auf 3 Einheiten in der

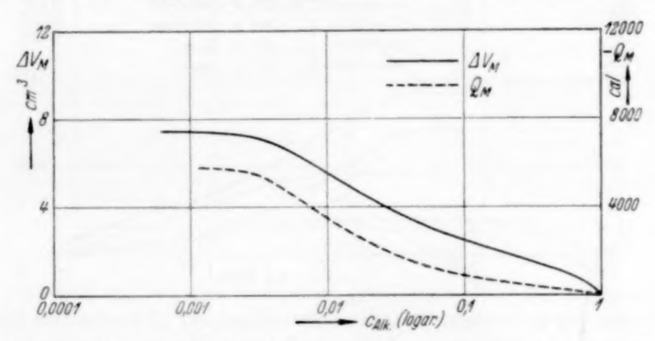


Abb. 5. Änderung der molaren Raumbeanspruchung (ΔV_M) und molare Mischungswärme ($-Q_M$) von Äthanol in Cyclohexan (20° C).

7. Dezimale bestimmten Dichten gewonnenen Ergebnisse mit der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur[2]). Die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Abweichungen ΔV_M steigen mit zunehmender Verdünnung des Alkohols zunächst weiter stark an, zeigen dann aber ganz analog dem Verlauf der konzentrationsabhängigen Mischungswärmen ($-Q_M/c$-Kurve in Abb. 5) bei genau den gleichen Konzentrationen die beendete Entassoziation der zweizähligen Alkoholübermoleküle an. Das Molvolum des Alkohols bleibt von dieser Konzentration ab konstant. Die Raumbeanspruchung des völlig entassoziierten aus lauter Einermolekülen $H_3C \cdot CH_2OH$ bestehenden Alkohols kann so bei einer

[1]) Siehe Diss. H. Harms, Würzburg 1937 (Flüssigkeitsgemisch Äthylalkohol—Benzol). [2]) Das gesamte Zahlenmaterial wird in der in Arbeit befindlichen Halleschen Dissertation von R. Grafe mitgeteilt.

Temperatur von 20° C angegeben werden zu 65˙8 cm³/Mol Alkohol gegenüber einem Wert von 58˙3 cm³/Mol Alkohol für den unverdünnten Alkohol. Nach dem Tangentenverfahren zur Ermittlung von partiellen Größen[1]) ergibt sich für das wahre partielle Molvolumen des völlig entassozierten Alkohols aus diesen Messungen ein Wert von 65˙2 cm³. Abb. 6 bringt die Ergebnisse aus den Dichtemessungen und aus Messungen der Mischungswärmen beim Übergang zu einem anderen Mischungspartner. Als Mischungspartner wurde das in der Ringebene leicht polarisierbare, mit den *OH*-Dipolen der Alkoholmoleküle in starke Wechselwirkung tretende Benzol gewählt. Wieder zeigt sich, daß beide Messungen, sowohl die der Raumbeanspruchung

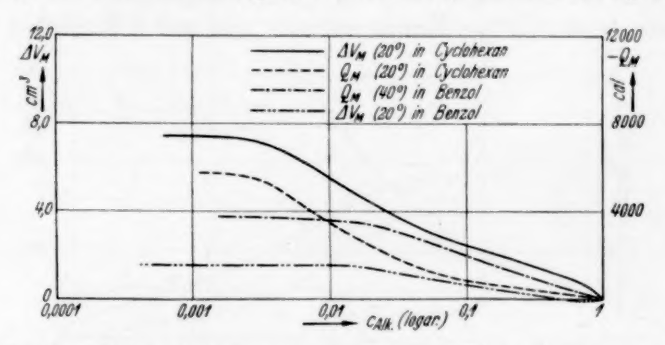


Abb. 6. Änderung der molaren Raumbeanspruchung (ΔV_M) und molare Mischungswärmen ($-Q_M$) von Äthanol (20° C).

als auch die der Mischungswärmen, von den gleichen Konzentrationen ab die völlige Entassoziation der Alkoholübermoleküle anzeigen. Konstanz der molaren Raumbeanspruchung wie Konstanz der Mischungswärmen von einer bestimmten Konzentration ab sind charakteristisch. Die größere Wechselwirkung des Benzols mit dem entassoziierten Alkohol zeigt sich räumlich in der sehr viel geringeren auf 1 Mol Alkohol bezogenen Abweichung (1˙5 cm³ gegenüber einem Wert von 7˙5 cm³ in $C_2H_5OH - C_6H_{12}$-Mischungen), energetisch in der gegenüber der Mischung mit Cyclohexan kleiner gewordenen negativen Mischungswärme (— 4000 cal/Mol Alkohol gegenüber einem Wert von — 6000 cal/Mol Alkohol). Jedoch fällt der Einfluß

[1]) Siehe z. B. H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Dresden 1938. S. 61 und Chemische Thermodynamik. Dresden 1930. S. 247 und 249.

der Solvatation bei der Dichtebestimmung mehr ins Gewicht als bei der Bestimmung der Mischungswärmen. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Solvatationsenergien gegenüber den Assoziationsenergien (hier den Energien der $OH-OH$-Bindung) etwa drei- bis siebenmal kleiner sind[1]). Änderungen in den Solvatationsenergien treten deshalb gegenüber Änderungen der Assoziationsverhältnisse bei der Messung der Mischungswärmen nicht so deutlich in Erscheinung, während die Änderung der Raumbeanspruchung bei der Solvatation infolge der Vielzahl der an der Solvatation beteiligten Moleküle eine erhebliche sein kann. Parallel mit der größeren Polarisier-

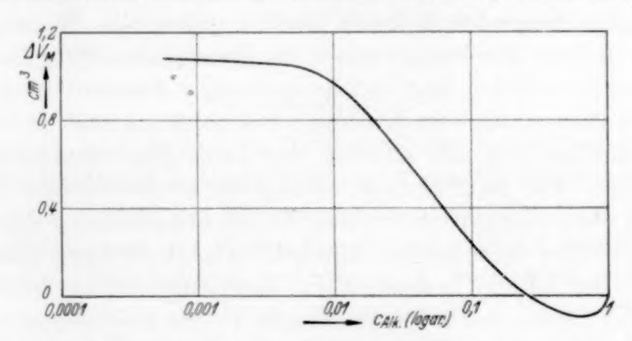


Abb. 7. Änderung der molaren Raumbeanspruchung (ΔV_M) von Methylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff (20° C).

barkeit des Mischungspartners geht seine „entassoziierende" Kraft; so sehen wir (Abb. 6), daß nach Messungen der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung der Alkohol in Benzollösungen bereits bei einer Konzentration $c = 0{\cdot}015$ (gegenüber einer Konzentration von $c = 0{\cdot}0015$ in Cyclohexan) vollkommen entassoziiert ist.

Abb. 7 stellt die Raumbeanspruchung des Flüssigkeitsgemisches Methylalkohol — Tetrachlorkohlenstoff dar. Dieses Flüssigkeitsgemisch wurde gewählt, weil einerseits der freiliegende OH-Dipol des CH_3OH-Moleküls, andererseits die starken Partialdipole des Tetrachlorkohlenstoffes besondere Solvatationserscheinungen erwarten ließen. Wie aus der Abb. 7 ersichtlich ist (die Abb. 7 ist gegenüber den Abb. 5 und 6 zehnfach überhöht), sind die Solvatationserscheinungen so groß, daß über einen weiten Konzentrationsbereich ($c > 0{\cdot}25$) bereits Volumen-

[1]) G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257.

kontraktionen auftreten. Die Abweichungen für hochverdünnte Lösungen bezogen auf 1 Mol Alkohol betragen, obwohl auch in Tetrachlorkohlenstoff der Alkohol, wie Messungen der Orientierungspolarisation zeigen, völlig entassoziiert wird, nur noch 1·1 cm³, so daß die Raumersparnis, die durch Solvatation des Alkohols mit CCl_4 bedingt ist, bereits mindestens 6·4 cm³ beträgt.

Über den molekularen Zustand der Moleküle in hochverdünnten Flüssigkeitsgemischen.

Über den molekularen Verteilungszustand des in hoher Verdünnung vorliegenden gelösten Stoffes geben die Messungen der Dichten und der Mischungswärmen ein einheitliches Bild. Der gelöste Stoff, hier der Alkohol, liegt von den im vorigen Abschnitt angegebenen Konzentrationen, die vom Lösungsmittel abhängig sind, in Form von Einermolekülen vor, die allseitig von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Die Raumbeanspruchung des entassoziierten Alkohols, d. h. die oben angegebene molare Raumbeanspruchung des nur aus Einermolekülen bestehenden Alkohols beträgt 65·8 cm³ (bei 20° C), was, falls der Alkohol in dieser Form verflüssigt und unverdünnt vorläge, einer Dichte von 0·700 entspräche[1]). Die Raumersparnis durch die Solvatation des Lösungsmittels um die Alkoholmoleküle bezogen auf 1 Mol des Alkohols beträgt für Benzol als Mischungspartner mindestens 6·0 cm³, im Fall des Tetrachlorkohlenstoffes als Mischungspartner mindestens 6·4 cm³.

Zur weiteren Beschreibung des Zustandes der gelösten Moleküle ist die Angabe der Wechselwirkungsenergie zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, d. h. für den betrachteten Fall hochverdünnter Flüssigkeitsgemische, die Angabe der Solvatationsenergien der entassoziierten Einermoleküle erforderlich. Hierzu betrachten wir folgenden Kreisprozeß: Die Überführung zweier Flüssigkeiten in den Dampf bestimmter Zusammensetzung kann auf zweierlei Weise erfolgen. Das eine Mal, indem die erforderlichen Mengen der reinen Substanzen einzeln unter Aufwendung der Verdampfungsarbeit verdampft und dann gemischt[2]) werden, das andere Mal, indem dieselben Flüssigkeitsmengen unter Freiwerden einer Mischungswärme gemischt werden und dann die entstandene Mischung verdampft wird. Da Aus-

[1]) Die Dichte des assoziierten unverdünnten Alkohols beträgt bei 20° C: 0·789.

[2]) Bei der Mischung der Dämpfe tritt eine Wärmetönung praktisch nicht auf.

gangs- und Endzustand in beiden Fällen die gleichen sind, wird auf beiden Wegen dieselbe Arbeit geleistet. Bei der Verdampfung von $n_1 M_1$ Gramm der einen reinen Substanz bzw. von $n_2 M_2$ Gramm der anderen reinen Substanz (M_1 und M_2 Molekulargewichte der zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten 1 und 2, n_1 und n_2 Anzahl ihrer Mole) wird die Verdampfungswärme

$$n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2$$

benötigt, wenn λ_1 und λ_2 die molaren Verdampfungswärmen der reinen Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten. Andererseits wird bei der Mischung von $n_1 M_1$ Gramm der einen Komponente mit $n_2 M_2$ Gramm der anderen Komponente zu einem Flüssigkeitsgemisch der Konzentration c_1 die Mischungswärme

$$(n_1 + n_2)\, Q_{AB}(c_1)$$

frei, wenn $Q_{AB}(c_1)$ die bei der Herstellung der Konzentration c_1 auftretende auf 1 Mol Mischung bezogene Mischungswärme bezeichnet. Bei der Verdampfung der Mischung wird auf kompliziertem Wege die Verdampfungsarbeit der in der Lösung befindlichen Komponenten, die wir, auf 1 Mol bezogen, mit λ'_1 und λ'_2 bezeichnen wollen, also $n_1 \lambda'_1 + n_2 \lambda'_2$ benötigt. Im allgemeinen werden die λ'-Werte verschieden sein von den λ-Werten, da bei einer Mischung mit einer Änderung des molekularen Verteilungszustandes und mit dem Auftreten einer Mischungswärme zu rechnen ist. Es gilt also folgende Beziehung:

$$n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2 = n_1 \lambda'_1 + n_2 \lambda'_2 + (n_1 + n_2)\, Q_{AB}(c_1).$$

Falls $\lambda'_2 = \lambda_2$ gesetzt wird — eine Forderung, die für dipollose Lösungsmittel mit nur geringer Polarisierbarkeit weitgehend zutreffend sein dürfte[1]) — erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{n_1 \lambda'_1 + (n_1 + n_2)\, Q_{AB}(c_1)}{n_1} \\ \lambda'_1 &= \lambda_1 - \frac{Q_{AB}(c_1)}{c_1}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die Gleichung (3) geht für die hier zu behandelnden hochverdünnten Mischungen (die durch den Index 0 gekennzeichnet sein mögen) unter der Voraussetzung, daß $\lambda'_2 = \lambda_2$ ist, über in Gleichung (4)

$$\left.\begin{aligned} {}_0\lambda'_1 &= \lambda_1 - \frac{{}_0Q_{AB}}{c_1} \\ {}_0\lambda'_1 &= \lambda_1 - {}_0Q_M. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

[1]) Weiter unten wird der hierdurch verursache Fehler quantitativ erfaßt.

d. h. die Verdampfungswärme der Einermoleküle (${}_0\lambda_1'$) ist gleich der Verdampfungswärme der reinen Substanz (λ_1) vermindert um den Betrag der auf ein Mol der Komponente 1 bezogenen Mischungswärme für große Verdünnung (${}_0Q_M$). Nun sollte aber die Verdampfungswärme der Einermoleküle nach den gemachten Voraussetzungen, da der gegenseitige Abstand der Einermoleküle in hochverdünnten Lösungen so groß ist, daß eine Beeinflussung der Einermoleküle untereinander nicht mehr in Frage kommt, falls der Einfluß des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann, gleich Null sein. Also:

$$ {}_0\lambda_1' = \lambda_1 - {}_0Q_M \equiv 0. $$

Die Abweichungen von dieser Forderung geben uns, wenn wir von Wechselwirkungen der Moleküle im Dampfgemisch absehen, ein quantitatives Maß über die zwischenmolekularen Kraftwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Wird ${}_0\lambda_1'$ nicht Null, so erfassen wir in dem endlichen Ausdruck von ${}_0\lambda_1'$ quantitativ die molare Solvatationsenergie der Einermoleküle des gelösten Stoffes; mit anderen Worten, ${}_0\lambda_1'$ gibt uns die Arbeit an, die frei wird, wenn wir 1 Mol isolierter Einermoleküle vom Dampfzustand in das betreffende Lösungsmittel bringen.

Zur Berechnung dieser Solvatationsenergien benötigen wir demnach Angaben über die Verdampfungswärmen der reinen Komponenten und Angaben über die Mischungswärmen in Abhängigkeit von der Konzentration. Genaueste Messungen der Verdampfungswärmen und Mischungswärmen von den bisher untersuchten Flüssigkeitsgemischen wurden in unserem Institut durchgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der von E. STEURER gemessenen Dampfdrucke lassen sich die Verdampfungswärmen mit einer Genauigkeit von etwa 3 bis $5^0/_{00}$ berechnen. Wie eine graphische Auftragung der Dampfdrucke zeigt, ergibt sich dabei, daß die Verdampfungswärmen im Temperaturbereich von 20° bis 50° C nicht innerhalb der Fehlergrenzen gleichbleiben, sondern einen deutlichen Gang mit der Temperatur zeigen, in dem Sinne, daß die Verdampfungswärmen mit zunehmender Temperatur abnehmen. Tabelle 1 gibt eine Gegenüberstellung der von uns aus $\Delta p/\Delta T$ errechneten bisher noch nicht veröffentlichten Verdampfungswärmen mit den calorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen anderer Autoren.

Wie die Tabelle 1 zeigt, sind die so berechneten Verdampfungswärmen innerhalb der Fehlergrenzen in hinreichender Übereinstim-

Tabelle 1.

Substanz	Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes berechnete Verdampfungswärmen		Calorimetrisch bestimmte Verdampfungswärmen in kcal/Mol
	Neue Messungen in kcal/Mol	Ältere Messungen in kcal/Mol	
Methanol	25°: 9·00 30°: 8·94 35°: 8·79	20°: 9·1 [10])	20°: 9·078 [1]), (9·193) [2]) 25°: 8·946 [3]), 8·94 [4]) 30°: 8·890 [3]) 35°: 8·830 [3])
Äthanol	30°: 10·08	20°: 10·3 [10]) 20°: 10·12 [9]) 40°: 10·04 [9])	20°: (10·329) [2]) 25°: 10·12 [1]) 30°: 10·055 [3]) 35°: 9·983 [3])
n-Propanol	20°: 11·5	20°: 11·56 [1]); 11·5 [10]) 60°: 10·85 [9])	20°: (10·82) [2]) 25°: 11·05 [4])
i-Propanol	30°: 10·61	20°: 10·9 [10])	20°: (10·56) [2])
n-Butanol	20°	20°: 13·0 [10])	20°: (11·075) [2]) 25°: 11·80 [4])
i-Butanol	20°	20°: 12·0 [10])	20°: (10·905) [2])
Aceton	30°: 7·56	30°: 7·65 [10])	27·5°: 7·713 [5]) 34·76°: 7·587 [5])
Benzol	25°: 8·10 30°: 8·02 35°: 7·93	40°: 7·883 [9])	20°: 8·078 [1]), (7·66) [2]) 25°: 8·058 [3]), 8·198 [5]) 30°: 7·997 [3]), 7·985 [6]) 35°: 7·936 [3])
n-Hexan	30°: 7·54	0°: 7·708 [9]) 20°: 7·55 [11]) 60°: 6·916 [9])	0°: 7·68 [7]) 60°: 6·96 [8])
Cyclohexan	30°: 7·86	—	0°: 8·09 [3]) 29·2°: 7·813 [5]) 68°—70°: 7·34 [8])

[1]) H. Gawlick, Diss. Braunschweig 1934. [2]) E. Bartoszewicz, Rocz. Chem. **11** (1931) 90. Die Messungen von Bartoszewicz stimmen mit den eigenen Messungen und den Messungen anderer Autoren so wenig gut überein, daß sie wohl als verhältnismäßig ungenau anzusehen sein dürften. [3]) E. F. Fiock, D. C. Ginnings und W. B. Holton, Bur. Stand. J. Res. **6** (1931) 881. [4]) F. D. Rossini, Bur. Stand. J. Res. **13** (1934) 192. [5]) N. de Kolossowsky und A. Alimow, Bull. Soc. chim. France (5) **1** (1934) 877; **2** (1935) 686. [6]) Marshall, Philos. Mag. (5) **43** (1897) 29. [7]) Jahn, Z. physik. Chem. **11** (1893) 787. [9]) Joung Dublin Proc. (N. S.) **12** (1910) 374. [8]) J. W. Schultz, Ind. Engng. Chem. **21** (1929) 559. [10]) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1. [11]) K. Wehage, Diss. Kiel 1935.

mung mit den calorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen von Fiock, Ginnings und Holten (Bureau of Standards). Auch der Vergleich unserer Zahlenwerte mit den Zahlenwerten früherer im

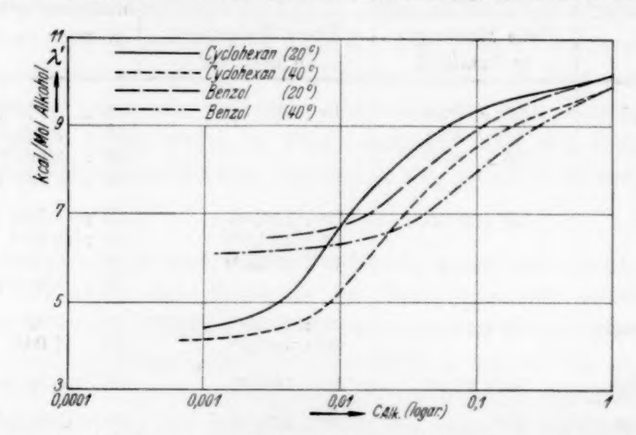


Abb. 8. Molare Verdampfungsarbeiten (λ') von Äthanol aus Äthanol—Cyclohexan- bzw. Äthanol—Benzol-Gemischen.

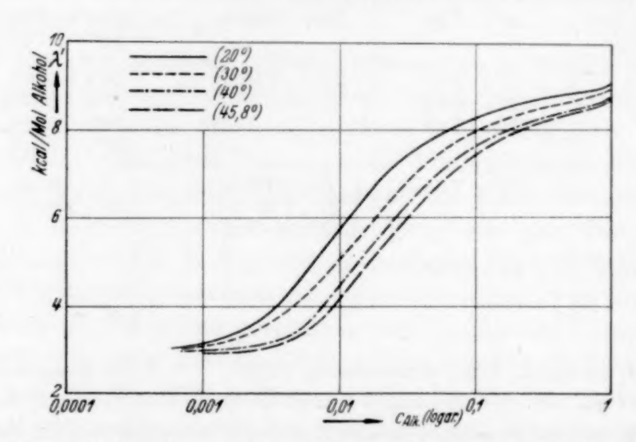


Abb. 9. Molare Verdampfungsarbeiten (λ') von Methanol aus Methanol—Cyclohexan-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen.

Institut ausgeführter Messungen[1]) und mit den aus Dampfdruckmessungen gewonnenen Werten anderer Autoren liegt meist innerhalb der Fehlergrenze, so daß wir zur Mitteilung genauester Solvatations-

[1]) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1.

energien die Ergebnisse der an unserem Institut ausgeführten Messungen als Grundlage benutzen.

Die Anwendung der Gleichung (4) unter Benutzung der von H. Frahm bestimmten Mischungswärmen gibt uns den in den Abb. 8 und 9 aufgezeichneten Verlauf der konzentrationsabhängigen Verdampfungswärmen der Alkohole[1]). Aus ihren konzentrationsunabhängigen Werten im Bereich hochverdünnter Mischungen lassen sich unmittelbar die Solvatationsenergien mit einer Fehlergrenze von 2 bis 4 % angeben. Tabelle 2 faßt die so ermittelten Werte der Solvatationsenergien verschiedener Flüssigkeitsgemische zusammen. Welcher Bruchteil davon allein auf die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit dem Lösungsmittel entfällt, ist früher bereits gezeigt worden[2]).

Tabelle 2. Solvatationsenergien in kcal/Mol Alkohol.

	Cyclohexan	Hexan	CS_2	CCl_4	C_6H_6
Methanol . .	2·8 ± 0·2	3·3 ± 0·2	3·7 ± 0·2		5·5 ± 0·2
Äthanol . . .	4·3 ± 0·1	4·5 ± 0·1	$4{\cdot}8_5$ ± 0·1	5·7 ± 0·1	$6{\cdot}4_0$ ± 0·05

Schlußbemerkung.

Wir haben des öfteren darauf hingewiesen, daß die makroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit dem Bau der die Flüssigkeiten zusammensetzenden Moleküle und den von ihnen ausgehenden zwischenmolekularen Kräften in Verbindung zu bringen sind[3]). Die vorliegende Arbeit gibt zum ersten Male die Möglichkeit, die Wechselwirkungsenergien bei der Solvatation exakt zu berechnen und die wahre Raumbeanspruchung der gelösten Moleküle zu bestimmen. Diese Wechselwirkungsenergien sind in Flüssigkeitsgemischen immer vorhanden; sie sind z. B. auch der Grund dafür, daß Stoffe mit kleiner Dampftension, die also im Dampf bei Zimmertemperatur nur eine ganz geringe Konzentration zu erreichen vermögen, in geeigneten Lösungsmitteln wesentlich höhere „Lösungstensionen"[4]) zeigen. „So beträgt z. B. die Sättigungskonzentration des Benzophenondampfes

[1]) Die Diskussion des Verlaufes der konzentrationsabhängigen Verdampfungswärmen im Bereich konzentrierter Lösungen, siehe in einer demnächst erscheinenden Abhandlung von H. Harms und K. L. Wolf in dieser Zeitschrift. [2]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. (speziell S. 258). [3]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. H. Harms, H. Rössler und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 321. H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257. [4]) W. Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1926. S. 561.

bei Zimmertemperatur etwa 10^{-6} Mol/l, während in Hexan oder Benzol sich leicht eine einmolare Lösung, d. h. eine 10^{6}mal höhere Konzentration herstellen läßt[1])." Wenn also dort, wo Stoffe nicht unzersetzt verdampfbar sind, in Lösungen gegangen wird, z. B. bei Molekulargewichtsbestimmungen, so sind diese Wechselwirkungen der treibende Grund für die auftretenden dichten Verteilungen in einem „gasähnlichen" Zustand. Wechselwirkungsenergien und Raumbeanspruchung zusammen können jetzt für Betrachtungen über „Lösungstensionen" und über Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen und dergleichen hinreichend genau bestimmt werden. Es wird Aufgabe einer folgenden Abhandlung sein, auf die mit dem Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen zusammenhängenden Fragen einzugehen.

---

1) H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 209.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht.

(Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. VIII[1]).)

Von

G. V. Schulz und **B. Jirgensons.**

(Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 40.)

I. Fällt man durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) einen makromolekularen Stoff aus seiner Lösung aus, so geschieht dies meist in der Form, daß sich eine neue flüssige Phase abscheidet, die den makromolekularen Stoff gelöst (bzw. gequollen) enthält. Das Lösungsgleichgewicht ist daher ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. Die sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht kommt dadurch zustande, daß die Übergangsenergie eines Moleküls des gelösten Stoffes aus der „Bodenkörper"-phase in die Lösungsphase stark vom Molekulargewicht abhängt.

II. In einer früheren Arbeit wurde für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht und der Menge eines Fällungsmittels, das sich in der Lösung befindet, eine Näherungsgleichung (6) aufgestellt. Diese wird an vier Systemen (Nitrocellulosen — Aceton — Wasser, Stärketriacetate — Chloroform — Äthyläther; Polystyrole — Benzol — Methanol und Polymethacrylsäureester — Benzol — Cyclohexan) nachgeprüft und bestätigt. Auf Grund dieser Beziehung lassen sich Molekulargewichte durch Messung der Löslichkeit bzw. Fällbarkeit bestimmen.

III. Bei der Aufstellung einer genaueren „Löslichkeitsgleichung" sind noch folgende Vorgänge zu berücksichtigen: 1. Die Übergangsenergie wird dadurch vermindert, daß lange fadenförmige und verzweigte Moleküle in der Lösung ihre Restvalenzen innermolekular absättigen können. 2. Die gelösten Moleküle sind zum Teil assoziiert. 3. Das Fällungsmittel verteilt sich zwischen den beiden Phasen, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit stark beeinflußt wird.

IV. Die hier untersuchten Lösungen sind ternäre Systeme mit den Komponenten: Lösungsmittel (A), Fällungsmittel (B) und makromolekularer Stoff (C), für die eine Mischungslücke existiert. Die Größe der Mischungslücke hängt, wie gezeigt wird, vom Molekulargewicht der Komponente *C* ab.

---

[1]) Von früheren Arbeiten dieser Reihe seien erwähnt: (II) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; (III) ebendort **179** (1937) 312; (VI) ebendort **184** (1939) 1; (VII) Z. Elektrochem. **45** (1939) 652. Sie werden im folgenden als „Löslichkeit" II bis VII zitiert. — Gleichzeitig 245. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 244. Mitteilung: H. Staudinger und A. W. Solm, Cellulosechem. 1940, im Druck.

Zusammenstellung der wichtigsten Größen:

A, B Konstanten in Gleichungen (3) und (18); Beziehung zwischen ε und γ.
a, b Konstanten in Gleichung (7); Beziehung zwischen c und γ.
α, β Konstanten in Gleichung (10); Beziehung zwischen P und γ.
α', β' Dasselbe wie α und β für die Anfangskonzentration c_0.
c Konzentration des makromolekularen Stoffes in g/l (Löslichkeit).
c_0 Anfangskonzentration.
c_B Konzentration im Bodenkörper.
γ Konzentration des Fällungsmittels (als Volumanteil gerechnet).
γ^* Fällbarkeit.
E Übergangsenergie eines Mols vom Bodenkörper in die Lösung.
ε Dasselbe, gerechnet in Grundmolen.
P Polymerisationsgrad.

I. Das Löslichkeitsgleichgewicht als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen.

Wird ein makromolekularer Stoff aus einer Lösung durch Zusatz eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) ausgefällt, so treten hierbei zwei Erscheinungen auf, die bei niedermolekularen Stoffen in dieser Form nicht oder nur selten beobachtet werden: Die Ausfällung geschieht in der Regel nicht derart, daß sich ein fester Bodenkörper abscheidet, sondern die Lösung trennt sich in zwei flüssige Phasen, in deren einer sich das Fällungsmittel, in deren anderer sich der makromolekulare Stoff anreichert[1])[2]). Zweitens, die Löslichkeit und Fällbarkeit hängt in einer polymerhomologen Reihe stark vom Molekulargewicht ab[3]). Letzteres äußert sich z. B. darin, daß sich um so weniger Lösungsmittel für einen Stoff finden lassen, je höher sein Molekulargewicht ist. Andererseits ist die Menge eines Fällungsmittels, die man der Lösung eines makromolekularen Stoffes zusetzen muß, um ihn auszufällen, um so kleiner, je größer das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist (solange man in derselben polymerhomologen Reihe bleibt).

Um die genauen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die für die Abhängigkeit der Löslichkeit und Fällbarkeit makromolekularer Stoffe vom Molekulargewicht gelten, lag daher der Gedanke nahe,

[1]) G. V. Schulz, Löslichkeit III; vgl. auch Abschnitt IV der vorliegenden Arbeit. H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73** (1934) 191. [2]) Von dieser Regel gibt es nur wenige Ausnahmen. Eine solche ist z. B. das Polyäthylenoxyd. Vgl. hierüber E. H. Lovell und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1916; G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 103. [3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019; **62** (1929) 2912; H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129.

die Löslichkeit als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen aufzufassen. Da die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten ein theoretisch leichter zu bearbeitendes Problem ist, als es meist Fragen der Löslichkeit sind, war zu erwarten, daß man auf diesem Wege zu wesentlichen Aufschlüssen über das Löslichkeitsverhalten der makromolekularen Stoffe kommen würde.

In einer früheren Arbeit konnte der eine von uns[1]) auf dieser Basis eine Näherungsgleichung für den Zusammenhang von Löslichkeit, Fällbarkeit und Polymerisationsgrad (Molekulargewicht) aufstellen, die im folgenden noch einmal kurz entwickelt sei.

Für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, in denen er molekular gelöst ist, gilt die Boltzmannsche Gleichung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{E/RT},$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen in den beiden Phasen und E die Veränderung der potentiellen Energie eines Mols beim Übergang von Phase 1 nach 2 ist. Nach Brönsted[2]) ist E dem Molekulargewicht proportional. Bezeichnet ε diese Energieänderung pro Struktureinheit (Grundmolekül) des Stoffes und P dessen Polymerisationsgrad, so ist also

$$E = P\varepsilon \tag{1}$$

und wir können schreiben

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{P\varepsilon/RT}. \tag{2}$$

Das Verteilungsgleichgewicht wird also um so einseitiger, je höher der Polymerisationsgrad des Stoffes ist.

Setzen wir der einen Phase ein Fällungsmittel zu, so verändern wir dadurch die Übergangsenergie ε. Man kann in erster Näherung ε dem Gehalt der betreffenden Phase an Fällungsmittel γ proportional setzen, so daß an Stelle von (1) der Ausdruck

$$E = P(A + B\gamma) \tag{3}$$

tritt, mit A und B als Konstanten. Man erhält dann an Stelle von Gleichung (2)

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{P(A+B\gamma)/RT}. \tag{4}$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung konnte an Polyäthylenoxyden, die

[1]) G. V. Schulz, Löslichkeit III. [2]) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. (A), Bodenstein-Festband (1931) 279.

zwischen Wasser und einer Mischung von Chloroform und Benzol verteilt wurden, bestätigt werden[1]).

Bezeichnen wir beim Lösungsgleichgewicht die Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung (Löslichkeit) mit c, seine Konzentration im Bodenkörper mit c_B, so können wir in Analogie zu (4)

$$\ln c = \ln c_B + \frac{P(A + B\gamma)}{RT} \tag{5}$$

schreiben, womit eine (im einzelnen noch zu prüfende) Beziehung zwischen Löslichkeit, Konzentration des Fällungsmittels und Polymerisationsgrad aufgestellt ist. Hierin ist c_B eine Größe, die nicht immer leicht zugänglich ist und daher die Anwendbarkeit von Gleichung (5) erschwert. Da nun eventuelle Veränderungen von c_B durch den Logarithmus stark reduziert werden, wurde für den praktischen Gebrauch $c_B = K$, einer Konstanten gesetzt und man erhielt die Näherungsgleichung

$$\ln c = \ln K + \frac{P(A + B\gamma)}{R\vartheta}, \tag{6}$$

in der ϑ eine vorläufig noch unbestimmt gelassene Temperaturfunktion ist.

Aus Gleichung (6) lassen sich zwei Beziehungen ableiten, die experimentell leicht nachgeprüft werden können. Für einen bestimmten Stoff (also bei Konstanthaltung des Polymerisationsgrades) hängt die Löslichkeit von der Konzentration des Fällungsmittels nach der Gleichung

$$\ln c = a - b\gamma \tag{7}$$

ab, wobei

$$a = \ln K - \frac{PA}{R\vartheta} \tag{8}$$

und

$$b = -\frac{PB}{R\vartheta}, \tag{9}$$

konstante Temperatur vorausgesetzt, Konstanten sind. B ist eine negative Zahl und daher b positiv. Diese Beziehung gilt, wie gezeigt wurde, für Polystyrole in einer Reihe von Lösungs- und Fällungsmitteln und ferner für die Aussalzung von Proteinen aus wässerigen Lösungen, also wie man sieht für sehr verschiedenartige Systeme.

Bei makromolekularen Stoffen, die hinsichtlich ihres Molekulargewichtes nicht einheitlich sind, kann man Gleichung (7) nicht in der Weise nachprüfen, daß man mißt, wieviel des Stoffes sich in einem Lösungsmittel-Fällungsgemisch der Konzentration γ löst, da

[1]) G. V. Schulz, Löslichkeit III, sowie neuere Messungen von E. Nordt (unveröffentlicht).

hierbei eine teilweise Trennung der verschiedenen Polymerisationsgrade stattfindet. In solchen Fällen geht man zweckmäßiger umgekehrt vor, indem man mißt, wieviel Fällungsmittel man einer Lösung des Stoffes zusetzen muß, um gerade beginnende Ausfällung (erkennbar an der auftretenden Trübung) zu erzielen. Die in diesem Moment vorliegende Konzentration des Gelösten c steht mit dem gleichzeitig vorhandenen Gehalt an Fällungsmittel γ^* in der Beziehung

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b} \tag{7a}$$

mit der gleichen Bedeutung der Konstanten wie in Gleichung (7). Die durch γ^* gemessene Größe bezeichnen wir als Fällbarkeit.

Wichtiger als die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration ist deren Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad. Messen wir die Fällbarkeit einer Reihe polymerer Stoffe bei gleicher Temperatur und Konzentration, so muß sich wegen (6) die Beziehung

$$\gamma^* = \alpha + \beta / P \tag{10}$$

ergeben, in der

$$\alpha = -A/B \tag{11}$$

und

$$\beta = -\frac{R\vartheta(\ln c/k)}{B} \tag{12}$$

Konstanten sind. Die Gültigkeit der Gleichung (10) wurde an einer Reihe von Polystyrolen nachgewiesen[1]), an welcher STAUDINGER und HEUER[2]) früher in vier Lösungsmittel-Fällungsmittelgemischen die Fällbarkeit bestimmt hatten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einmal, die Gültigkeit der zunächst nur als Näherungsbeziehungen aufgestellten Gleichungen (7), (7a) und (10) an einem größeren Material nachzuprüfen (Abschnitt II). Zur Untersuchung gelangten Nitrocellulosen, Stärketriacetate, Polystyrole und Polymethacrylsäureester, deren Molekulargewichte — meist im Rahmen anderer Untersuchungen — sehr sorgfältig auf osmotischem Wege bestimmt waren. Die Polymerisationsgrade der verschiedenen Stoffe variieren im Ganzen zwischen den Werten 25 und 3000. Außerdem sind die untersuchten Substanzen hinsichtlich ihrer Strukturformeln sehr stark voneinander verschieden, so daß das Material geeignet ist, die angeschnittenen Fragen in einem sehr großen Bereich zu klären. Es sei vorweggenommen, daß die Gleichungen (7) und (10) innerhalb der Fehlergrenzen, die hauptsächlich durch die

---

[1]) G. V. SCHULZ, Löslichkeit III. [2]) H. STAUDINGER und W. HEUER, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129.

Polymolekularität der Stoffe gegeben sind, sehr gut mit den Versuchen übereinstimmen. Auf Grund dessen kann man Gleichung (10) zu einer neuen Molekulargewichtsbestimmungsmethode auswerten.

Strukturformeln der untersuchten Polymeren.

1. Nitrocellulose (unverzweigte Moleküle)

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & CH_2\cdot ONO_2 & & & ONO_2 & ONO_2 & \\
 & CH \text{---} O & & & CH \text{---} CH & & \\
\cdots -CH & & CH-O-CH & & & & CH-O-\cdots \\
 & CH \text{---} CH & & & CH \text{---} O & & \\
 & ONO_2 \quad ONO_2 & & & CH_2ONO_2 & &
\end{array}
$$

2. Stärketriacetate (verzweigte Moleküle)[1]

$$
\begin{array}{ccccccc}
CH_3\cdot CO\cdot O & O\cdot CO\cdot CH_3 & & CH_3\cdot CO\cdot O & O\cdot CO\cdot CH_3 & \\
 & CH-CH & & & CH-CH & \\
\cdots -CH & & CH \text{---} O \text{---} CH & & & CH-O-\cdots \\
 & CH \text{---} O & & & CH \text{---} O & \\
 & CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 & & & CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 &
\end{array}
$$

3. Polystyrole (verzweigte Moleküle)[2]

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 \qquad\quad C_6H_5 \qquad\quad C_6H_5 \\
\cdots -CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-\cdots
\end{array}
$$

4. Poly-Methacrylsäure-Methylester (unverzweigte oder nur schwach verzweigte Moleküle)[3]

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & COOCH_3 & & COOCH_3 & & COOCH_3 & \\
\cdots - & C & -CH_2- & C & -CH_2- & C & -CH_2-\cdots \\
 & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 &
\end{array}
$$

Darüber hinaus wird versucht, an Hand des hier vorgelegten Versuchsmaterials Gleichung (5) genauer nachzprüfen und durch An-

[1]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195.
[2]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 227.
[3]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, erscheint demnächst im J. prakt. Chem.

bringung der notwendigen Modifikationen zu einer allgemeingültigen Löslichkeitsgleichung zu gelangen (Abschnitt III). Der Wert einer solchen würde darin liegen, daß man die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Bodenkörper und Lösung besser als bisher beherrschen könnte und ferner aus den speziellen Werten für die in ihr vorkommenden Konstanten Genaueres über den Lösungszustand in den beiden Phasen erfahren würde. Wie die Versuche zeigen, sind folgende Veränderungen an Gleichung (5) anzubringen:

1. An Stelle von P ist P^m zu setzen, wobei m etwa zwischen 0·6 und 1 liegt. Bei der Nitrocellulose, deren Moleküle unverzweigt und in Lösung wahrscheinlich ziemlich langgestreckt sind, ist $m = 1$. Bei Stoffen mit verzweigten Molekülen oder solchen, die eine gewisse Biegsamkeit besitzen, ist $m < 1$, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die Moleküle ihre Restvalenzen zum Teil innermolekular absättigen können, so daß die Übergangsenergie von einer Phase zur anderen nicht proportional dem Molekulargewicht zunimmt.

2. In Gleichung (5) ist c_B mit einem Aktivitätsfaktor zu multiplizieren. Man kann dieses damit in Zusammenhang bringen, daß die Moleküle in der Lösungsphase in der Nähe des Fällungspunktes assoziiert sind. Der Assoziationsgrad, der in diesem Falle anzunehmen ist, stimmt gut mit dem durch andere Messungen[1]) ermittelten überein.

3. Es ist zu berücksichtigen, daß das Fällungsmittel sich in beiden Phasen befindet, also auch für dieses sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellt. Wie früher gezeigt wurde, ist zwar auch in einem solchen Fall eine Beziehung der Form (3) gültig, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit anders als in Gleichung (5)[2]).

Im letzten Abschnitt (IV) werden die hier behandelten Gleichgewichte unter dem Gesichtspunkt ternärer Systeme mit einer Mischungslücke untersucht. Es wird gezeigt, daß BRÖNSTED[3]) in einer Arbeit über derartige Systeme eine etwas zu stark idealisierte Betrachtungsweise anwendet. Die makromolekularen Lösungen, die hier untersucht werden, liegen zwischen dem BRÖNSTEDschen Idealfall, der dadurch charakterisiert ist, daß eine Komponente ein unendlich hohes Molekulargewicht hat, und dem Normalfall, bei dem alle Komponenten ein niederes Molekulargewicht haben.

[1]) G. V. SCHULZ, Unveröffentlichte Versuche über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes. Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
[2]) G. V. SCHULZ, Löslichkeit III. [3]) J. N. BRÖNSTED, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **22**, SÖRENSEN-Festband (1938) 99.

II. Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration und vom Polymerisationsgrad (Prüfung der Näherungsgleichungen (7a) und (10)).

Die Fällbarkeit wird gemessen durch die Menge eines Fällungsmittels, das man einer Lösung zusetzen muß, um gerade beginnende Ausscheidung des gelösten Stoffes zu erzielen. Die beginnende Ausscheidung äußert sich in einer Trübung der Lösung, die sehr scharf bei einem bestimmten Fällungsmittelgehalt γ^* auftritt und sehr genau reproduzierbar ist (vgl. den experimentellen Teil). Läßt man die getrübten Lösungen mehrere Stunden bis etwa 1 Tag im Thermostaten stehen, so setzt sich der ausgeschiedene Stoff ab und die Lösung ist wieder klar. Die Menge, die sich abscheidet, ist so gering, daß man sie bei der Konzentrationsberechnung vernachlässigen kann. Man kann dann sagen, daß am Trübungspunkt eine Lösung vom Fällungsmittelgehalt γ^* und der Konzentration c des gelösten Stoffes im Gleichgewicht ist (wobei selbstverständlich die Verdünnung durch das zugesetzte Fällungsmittel zu berücksichtigen ist); c ist also die Löslichkeit des Stoffes in einem Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisch der Konzentration γ^*. Hierbei ist γ^* der Volumanteil des Fällungsmittels im Gemisch. Müssen wir also z. B. zu 10 cm³ der Lösung bis zum Trübungspunkt 5 cm³ Fällungsmittel zusetzen, so ist $\gamma^* = 0{\cdot}333$.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Fällungsversuche an vier polymerhomologen Reihen zusammengestellt. Um zunächst die für die Konzentrationsabhängigkeit aufgestellte Beziehung

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b} \tag{7a}$$

zu prüfen, ist in den Abb. 1a bis 1d die Fällbarkeit γ^* in Abhängigkeit von $\log c$ graphisch aufgetragen. Es ergeben sich hierbei, wie auf Grund von (7a) zu erwarten ist, Geraden. Deren Neigung nimmt mit wachsendem Polymerisationsgrad ab, was mit den oben entwickelten Vorstellungen qualitativ in Einklang steht, da die Neigung der Geraden nach Gleichung (9) umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad ist. Gleichung (7a) scheint von besonderer großer Allgemeingültigkeit zu sein, da sie, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde, auch für Proteinlösungen zutrifft, wenn man bei diesen mit γ die Konzentration eines „aussalzenden" Elektrolyten bezeichnet. Ferner fanden sie Lovel und Hibbert[1]) an Polyäthylenoxyden be-

[1]) E. H. Lovell und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1916.

Tabelle 1. Fällungsversuche an Nitrocellulosen (Aceton—Wasser).

M (osmotisch)	P	$1/P \cdot 10^3$	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	P durch Fällung nach (14)	Abweichung %
47700	185	5·41	—	—	—	—	2·33	0·212	5·02	0·199$_5$	181	— 3
56800	208	4·81	0·385	0·232	1·50	0·206	2·52	0·199	5·34	0·187	204	— 2·5
72000	265	3·78	—	—	—	—	2·80	0·176$_5$	5·78	0·169	247	— 7
79000	289	3·46	0·530	0·177	1·87	0·163	2·97	0·161	6·12	0·155$_5$	295	+ 2
205000	750	1·33	0·695	0·117$_5$	2·34	0·1132	3·58	0·114	7·26	0·110	805	+ 7·5
270000	995	1·01	—	—	—	—	3·67	0·1075	7·37	0·104$_8$	1010	+ 1·5
307000	1130	0·855	0·720	0·110	2·42	0·105	3·69	0·1042	7·44	0·102$_4$	1140	+ 1
395000	1450	0·690	—	—	—	—	3·75	0·100	7·53	0·099$_5$	1360	— 6·5
Ausgangskonzentration:			$c_0 = 1·0$		$c_0 = 3·3$		$c_0 = 5·0$		$c_0 = 10$			

Tabelle 2. Fällungsversuche an Stärketriacetaten (Chloroform—Äther).

M	P	$1/P \cdot 10^2$	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	P ber. (nach 14)	Abweichung %
7200	25	4·00	0·735 [1]	0·815	—	—	2·41	0·760	5·25	0·738	11·6	0·710	23	— 8
10500	36·5	2·74	0·613	0·695	1·63	0·674	3·36	0·664	7·00	0·653	14·2$_5$	0·645	40	+ 9·5
24000	83·5	1·20	0·74	0·626	2·0	0·601	4·07	0·594	8·35	0·583	16·9	0·578	88	+ 5·5
33000	115	0·87	0·815	0·599$_5$	2·09	0·582	4·23	0·577	8·70	0·564$_5$	18·2	0·549$_5$	122	+ 6
45000	156	0·641	0·822	0·589	2·11	0·579	4·30	0·570	8·65	0·566	17·7	0·559	149	— 4·5
60000	208	0·481	0·854	0·559	2·17	0·568	4·38	0·562	8·92	0·554	18·1	0·547	183	— 12
155000	539	0·186	—	—	2·31	0·540	4·63	0·538	9·72	0·515	20·0	0·500	(1700)	—
Anfangskonzentration:			$c_0 = 2$		$c_0 = 5$		$c_0 = 10$		$c_0 = 20$		$c_0 = 40$			

[1] $c_0 = 4$.

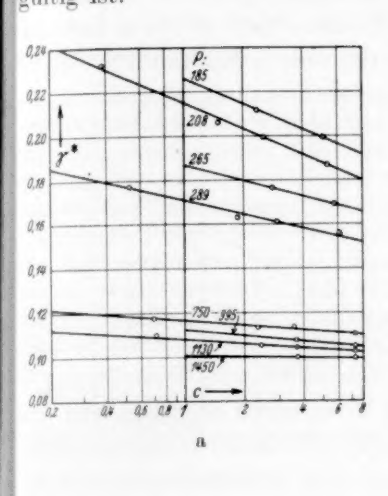
Tabelle 3. Fällungsversuche an Polystyrolen (Benzol—Methanol).

M	P	$1/P \cdot 10^3$	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	P durch Fällung nach (14)	Abweichung %
36000	346	2·89	1·37	0·313	3·54	0·292	7·15	0·285	14·5	0·273$_5$	29·4	0·264	343	− 1
82000	790	1·27	1·41	0·269	3·69	0·262	7·30	0·257	—	—	30·0	0·248$_5$	820	+ 4
165000	1585	0·632	1·48	0·259	3·74	0·251	7·53	0·247	15·2	0·241$_5$	30·4	0·238	1650	+ 4
225000	2160	0·463	1·50	0·251	3·76	0·247	7·54	0·246	15·2$_5$	0·236	—	—	1830	− 15
305000	2930	0·342	1·51	0·244$_5$	3·78	0·242$_5$	7·88	0·241$_5$	15·3	0·235	—	—	3600	+ 22
Ausgangskonzentration:			$c_0 = 2$		$c_0 = 5$		$c_0 = 10$		$c_0 = 20$		$c_0 = 40$			

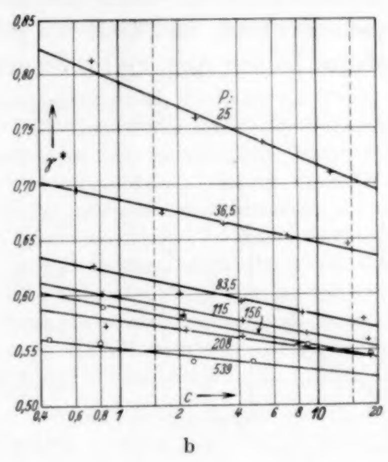
Tabelle 4. Fällungsversuche an Polymethacrylsäureestern (Benzol—Cyclohexan).

M	P	$1/P^{2/3}$	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c	γ^*	P durch Fällung nach (14)	Abweichung %
13500	135	7·4	—	—	—	—	2·36	0·529	4·42	0·525	—	—	132	− 2
23500	235	4·25	—	—	—	—	2·70	0·460	5·51	0·448	—	—	255	+ 4
50000	500	2·00	0·60	0·460	1·88	0·431	—	—	5·95	0·411	18·4	0·389	490	− 2
75000	750	1·37	—	—	—	—	2·95	0·410	5·99	0·401	—	—	600	− 20
83500	835	1·19	—	—	—	—	3·00	0·401	6·08	0·391	—	—	835	± 0
120000	1200	0·855	0·64	0·416	1·97	0·399	—	—	6·18	0·383	19·2	0·359	1240	+ 3·3
138000	1380	0·72	—	—	—	—	3·06	0·390	6·15	0·384	—	—	1160	− 16
246000	2460	0·405	0·67	0·390	2·05	0·376	3·10	0·380	6·34	0·368	19·3	0·356	4200	+ 70
440000	4400	0·227	—	—	—	—	3·15	0·375	6·35	0·373	—	—	3200	− 27
Anfangskonzentration:			$c_0 = 1·1$		$c_0 = 3·3$		$c_0 = 5·0$		$c_0 = 10$		$c_0 = 30$			

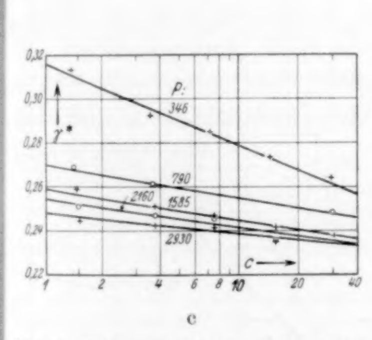
stätigt, obgleich diese nicht unter Bildung einer flüssigen Phase ausfallen, so daß bei ihnen die allgemeinere Gleichung (6) nicht mehr gültig ist.



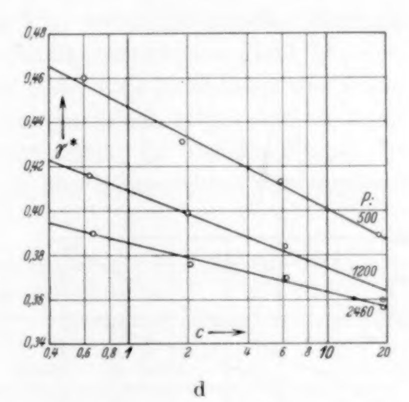
a



b



c



d

Abb. 1. Fällbarkeit γ^* in Abhängigkeit von der Konzentration nach Gleichung (7a). a) Nitrocellulosen—Aceton—Wasser. b) Stärketriacetate—Chloroform—Äthyläther. c) Polystyrole—Benzol—Methanol. d) Poly-Methacrylsäure-Methylester—Benzol—Cyclohexan.

In den Abb. 2a bis 2d ist die Fällbarkeit gegen den reziproken Polymerisationsgrad aufgetragen. Hierbei ergeben sich zufolge der oben begründeten Gleichung

$$\gamma^* = \alpha + \beta / P \tag{10}$$

Geraden mit der Neigung β. Gleichung (10) gilt streng genommen nur dann, wenn die verschiedenenen Polymeren im Fällungspunkt die-

selbe Gleichgewichtskonzentration haben, da die Konstante β nach (12) von der Konzentration abhängt. Diese ist niedriger als die Anfangskonzentration, da durch den Zusatz des Fällungsmittels die Lösung verdünnt wird, und zwar bei jedem Einzelversuch in etwas anderem Maße. In den Abb. 2a bis 2d sind in der oberen Kurve die γ^*-Werte

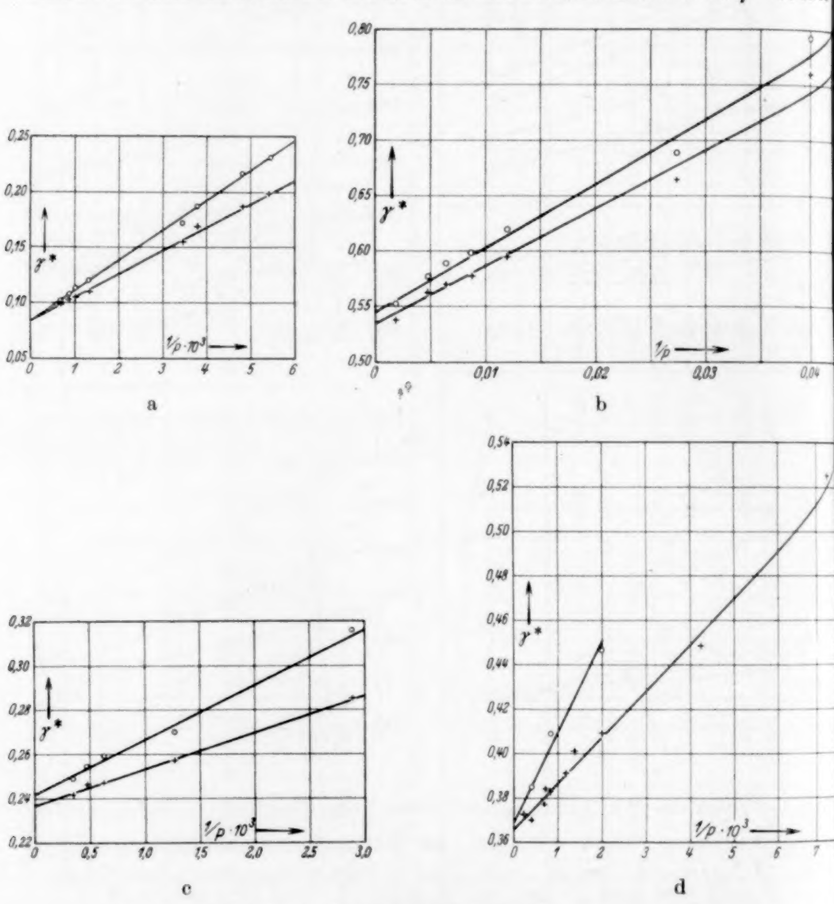


Abb. 2. Fällbarkeit γ^* in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad nach Gleichung (10).

a) Nitrocellulosen — Aceton — Wasser. b) Stärketriacetate — Chloroform — Äthyläther. c) Polystyrole — Benzol — Methanol. d) Poly-Methacrylsäure-Methylester — Benzol — Cyclohexan.

o—o—o Kurven für die Gleichgewichtskonzentration $c = 1$.
+—+—+ Kurven für die Anfangskonzentration $c_0 = 10$.

eingezeichnet, die zur Gleichgewichtskonzentration $c = 1$ gehören. Sie wurden durch Interpolation aus den $\gamma^*(c)$-Kurven der Abb. 1a bis 1d gewonnen. Man sieht, daß diese Werte mit befriedigender Genauigkeit auf Geraden liegen, so daß auch Gleichung (10) durch die Messungen bestätigt ist.

Die auch bei genauestem Arbeiten nicht vermeidbare Streuung der Punkte kommt nicht durch die Ungenauigkeit der Fällungsmethode als solcher zustande (vgl. den experimentellen Teil), auch nicht, oder nur unwesentlich, durch die Streuung der osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen, sondern durch die wechselnde Polymolekularität der Stoffe. Es ist außerordentlich schwierig, durch fraktionierte Fällung Stoffe herzustellen, in denen die gleiche Verteilungsfunktion der Molekulargewichte vorliegt. Von Stoffen mit gleichem mittleren Molekulargewicht aber verschiedener Polymolekularität wird naturgemäß der weniger einheitliche bei einem etwas niedrigerem γ^*-Wert auszufallen beginnen, da er mehr höhermolekulare Anteile enthält. Die Streuung aller Meßwerte in der vorliegenden Arbeit beruht zum weitaus größten Teil auf diesem Effekt.

Die zweite in die Abb. 1a bis 1d eingezeichnete Linie verbindet die Meßpunkte, bei denen die Fällbarkeit in Lösungen von gleicher Anfangskonzentration (0·5 bzw. 1·0%) bestimmt wurde. Obgleich bei diesen Messungen die Gleichgewichtskonzentration nicht übereinstimmt, erhält man auch in diesem Falle eine Beziehung der Form von Gleichung (10). Man erhält hier natürlich etwas andere Konstanten, die als α' und β' bezeichnet seien. In Tabelle 5 sind die Konstanten aus Gleichung (10) für die hier untersuchten vier Systeme zusammengestellt.

Tabelle 5. Konstanten der Gleichungen (10) und (14) für 27° C.
(c_0 = Anfangskonzentration bei der Bestimmung von α' und β'.)

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	α	β	α'	β'	c_0
Nitrocellulosen	Aceton	Wasser	0·084	27	0·084	21	5
Stärketriacetate	Chloroform	Äthyläther	0·544	6·0	0·535	5·2	10
Polystyrole	Benzol	Methanol	0·242	18·0	0·237	16·5	10
Poly-Methacrylsäure-methylester	Benzol	Cyclohexan	0·396	41	0·366	21	10

Da die Fällbarkeit eine gut definierte Größe ist, besteht die Möglichkeit, ihre Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu Molekulargewichtsbestimmungen zu verwenden. Man benutzt dann Gleichung (10) in der Form

$$P = \frac{\beta}{\gamma^* - \alpha}, \tag{13}$$

bzw. wenn man, anstatt von einer bestimmten Gleichgewichts-konzentration, von einer bestimmten Anfangskonzentration ausgeht,

$$P = \frac{\beta'}{\gamma^* - \alpha'} . \tag{14}$$

Für praktische Molekulargewichtsbestimmungen eignet sich besonders Gleichung (14), da man hierbei die Gleichgewichtskonzentration nicht auszurechnen braucht. In den Tabellen 1 bis 4 sind in den letzten zwei Spalten die aus den γ^*-Werten nach (14) berechneten Polymerisationsgrade sowie die Abweichung der so erhaltenen von den osmotischen Werten angegeben. Man sieht, daß die Methode bis zu Molekulargewichten von etwa 150000 verwendbar ist. Darüber hinaus werden die Effekte zu klein und die Fehler zu groß, um die Fällungsmethode noch mit Erfolg anwenden zu können.

Neben dem praktischen Interesse, das jede Molekulargewichtsbestimmungsmethode, die zu den bereits bekannten hinzutritt, beansprucht, verdient die neue Methode auch erhebliches theoretisches Interesse. Die Entwicklung der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung geschah in engster Zusammenarbeit mit chemischen Untersuchungen. Daher hat das Vertrauen, das diesen Verfahren heute entgegengebracht wird, seinen Grund darin, daß die voneinander in methodischer Hinsicht völlig verschiedenen physikalischen und chemischen Bestimmungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zu übereinstimmenden Resultaten führten. Im makromolekularen Bereich ist eine chemische Kontrolle der auf osmotischem, viscosimetrischem Wege oder mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Molekulargewichte bisher nicht möglich gewesen[1]). In diesem Gebiet kann man zu einer völligen Sicherheit bezüglich der Molekulargewichte nur auf dem Wege gelangen, daß man auf das gleiche Objekt möglichst viele ihrem Wesen nach verschiedene Methoden anwendet. In der Übereinstimmung oder zumindest Widerspruchsfreiheit der mit den verschiedenen Methoden erzielten Resultate sehen wir dann ihre gegenseitige Bestätigung.

Die neue Methode beruht darauf, daß die Übergangsenergie eines Moleküls vom Bodenkörper in die Lösung mit dem Molekulargewicht zunimmt. Dieser Effekt ist völlig verschieden von den Effekten, die bei der Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des

[1]) Über die Fehlerquellen der Endgruppenmethode vgl. H. Staudinger und E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1451. Ferner H. Staudinger und H. Schmidt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 85.

osmotischen Druckes, der Viscosität oder der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge verwendet werden. Die Übereinstimmung, die sich zwischen den osmotischen Molekulargewichten und den mit der Fällunsgmethode ermittelten ergibt, ist daher eine wertvolle Bestätigung für beide Methoden.

III. Herausarbeitung einer allgemeineren Löslichkeitsgleichung.

Nachdem sich die beiden aus der Näherungsgleichung (6) abgeleiteten Teilgleichungen (7) und (10) als zutreffend erwiesen haben, sollen jetzt die allgemeineren Gleichungen (5) und (6) nachgeprüft werden. An Hand der bereits mitgeteilten Versuche wird gezeigt werden, daß diese Gleichungen im Ansatz richtig sind, daß jedoch noch einige Korrekturen an ihnen angebracht werden müssen. Hierbei wird die Untersuchung zum Teil nur größenordnungsmäßig durchgeführt werden können, da die Versuchsgenauigkeit noch nicht dazu ausreicht, stärker ins einzelne gehende Vorstellungen quantitativ nachzuprüfen.

a) Übergangsenergie *E* und Polymerisationsgrad.

Zuerst sei die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration c genauer untersucht, die in den Abb. 1a bis 1d dargestellt ist. Die Neigung der Kurven sollte nach Gleichung (9) umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad sein. Wir berechnen b zufolge Gleichung (7) aus zwei Punkten der $\gamma^*(c)$-Kurve nach

$$b = \frac{\ln (c_1/c_2)}{\gamma_2^* - \gamma_1^*} .$$

Nennen wir die γ^*-Werte, die zu den Konzentrationen 1 und 10 gehören γ_1^* und γ_{10}^*, so erhalten wir statt dessen

$$b = \frac{2{\cdot}302}{\gamma_1^* - \gamma_{10}^*} . \tag{15}$$

In Tabelle 6 sind die nach (15) berechneten b-Werte eingetragen. Die Werte für γ_1^* und γ_{10}^* wurden durch Interpolation aus den Abb. 1a bis 1d erhalten, die im Original auf logarithmisch geteiltes Papier gezeichnet waren. Es wurden hierbei nur die Messungen an größeren Konzentrationsreihen verwertet, da sonst die Interpolation zu ungenau wird.

Man sieht, daß die b-Werte mit dem Polymerisationsgrad zunehmen, in qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung (9). Die 5. Spalte der Tabelle 6 zeigt, daß diese Beziehung für die Nitrocellu-

Tabelle 6. Genauere Prüfung der in den Gleichungen (5) und (6) vorkommenden Größen.

M	P	γ_{10} aus Abb. 1a—b	b Gl. (16)	$\frac{b}{P} \cdot 10^3$	$\frac{b}{P^{2/3}} \cdot 10^2$	$\log K$ für $E \sim P$	K für $E \sim P$	$\log K$ für $E \sim P^{2/3}$	K für $E \sim P^{2/3}$
a) Nitrocellulose—Aceton—Wasser [1]									
54000	208	0·191	0·60	2·90	—	3·41	2600	—	—
75000	289	0·152	1·10	3·80	—	3·95	8900	—	—
205000	750	0·110	3·07	4·10	—	4·3	20000	—	—
311000	1130	0·0995	3·55	3·15	—	3·7	5000	—	—
b) Stärketriacetate—Chloroform—Äthyläther									
72000	25	0·717	0·304	12·1	3·35	3·47	2950	3·66	460
10500	36·5	0·646	0·585	16·5	5·3	3·78	6000	4·35	2200
24000	83·5	0·581	0·64	7·7	3·35	2·41	260	3·06	115
33000	115	0·563	0·64	5·6	2·8	1·75	56	2·39	25
45000	156	0·553	0·65	4·15	2·25	1·52	33	2·17	15
60000	208	0·551	0·92	4·45	2·6	1·68	48	2·60	40
155000	539	0·531	1·10	2·05	(1·8)	0·91	8	2·0	10
c) Polystyrole—Benzol—Aceton									
36000	346	0·2785	0·66	1·90	1·35	2·25	180	3·05	110
82000	790	0·255	1·54	1·95	1·70	2·20	165	4·06	1150
165000	1585	0·245	1·81	1·14	1·32	1·57	37	3·57	370
225000	2160	0·2415	1·85	0·86	1·12	1·39	25	3·65	450
305000	2930	0·2385	2·20	0·75	0·93	1·14	14	3·81	650
d) Poly-Methacrylsäureester—Benzol—Cyclohexan									
50000	500	0·401	0·495	0·99	0·78	1·75	56	2·20	16
120000	1200	0·3775	0·66	0·55	0·59	1·23	17	1·83	7
246000	2460	0·3635	1·10	0·45	0·61	0·90	8	1·92	8

loselösungen innerhalb der Fehlergrenzen auch quantitativ gültig ist, jedoch nicht für die anderen drei untersuchten Systeme. Bei diesen nimmt die Neigung der $\ln c(\gamma)$-Kurven nicht proportional dem Polymerisationsgrad ab, sondern proportional einer geringeren Potenz desselben. In der 6. Spalte ist $b/P^{2/3}$ eingetragen. Man sieht, daß die Gleichung

$$b \sim P^{2/3}$$

die Versuchsresultate, wenn auch nicht sehr genau, so doch mit einer wesentlich besseren Näherung wiedergibt.

Auf Grund dieses Befundes ist an Stelle von Gleichung (6) die Gleichung

$$\ln c = K + \frac{P^m (A + B\gamma)}{R\vartheta} \qquad (16)$$

[1]) An Stelle von γ_{10} ist hier γ_8 in die 3. Spalte eingetragen.

zu schreiben, wobei der Exponent m je nach dem untersuchten System einen Wert zwischen $^2/_3$ und 1 annimmt. In diesem Fall muß jedoch auch Gleichung (10) abgeändert werden. Es müßte, wenn man die Konzentration konstant hält und den Polymerisationsgrad variiert, an Stelle von (10) die Gleichung

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^m} \qquad (17)$$

gelten, wobei m bei den Nitrocellulosen gleich 1, bei den anderen Lösungen jedoch niedriger, z. B. gleich $^2/_3$ sein sollte. In Abb. 3 ist, um dieses nachzuprüfen, noch einmal die Fällbarkeit (für die Gleichgewichtskonzentration $c = 1$ und die Anfangskonzentration $c_0 = 10$) in Abhängigkeit von $P^{-2/3}$ aufgetragen. Die Nitrocelluloselösungen sind hierbei fortgelassen, da bei ihnen $m = 1$ ist. Man sieht, daß die Gleichung (17) mit $m = {}^2/_3$ für die Stärke- und Polystyrollösungen recht gut gilt, jedoch für die Lösungen von Polymethacrylsäureestern etwas schlechter als Gleichung (10).

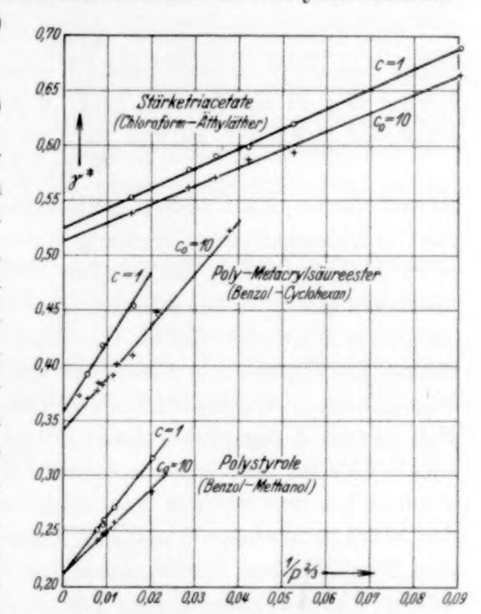


Abb. 3. Fällbarkeit nach Gleichung (17) aufgetragen, mit $m = 2/3$.

Tabelle 7 gibt die wahrscheinlichsten m-Werte für die vier untersuchten Lösungen an.

Tabelle 7. Wahrscheinlichste Werte für m in Gleichung (17).

System	m
Nitrocellulose — Aceton — Wasser	1
Stärketriacetate — Chloroform — Äther	0·67
Polystyrol — Benzol — Methanol	0·67
Polymethacrylsäureester — Benzol — Cyclohexan	0·85

Der neue Befund steht nicht damit im Widerspruch, daß im vorangegangenen Abschnitt Gleichung (10), die eine lineare Abhängigkeit zwischen γ^* und $1/P$ annimmt, als näherungsweise gültig befunden wurde. Eine Entscheidung zwischen (10) und (17) kann auf Grund der bisherigen Versuche wegen deren Streuung noch

nicht mit voller Schärfe erreicht werden. Als praktische Näherungsgleichung möchten wir daher nach wie vor Gleichung (10) vorschlagen. Die allgemeinere Form (17) mit einem von 1 abweichenden m-Wert ist allerdings in theoretischer Hinsicht vorzuziehen, da sie zugleich die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration und vom Polymerisationsgrad wiedergibt.

Die Ursache für diese Abweichungen von Gleichung (5) liegt darin, daß die Energiedifferenz E zwischen den Molekülen im Bodenkörper und in der Lösung nicht proportional mit dem Polymerisationsgrad anwächst, so daß man an Stelle von Gleichung (1)

$$E = P^m \varepsilon \tag{18}$$

setzen kann. Eine bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1) war die, daß alle Grundmoleküle eines Makromoleküls in gleicher Weise mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten können. Das kann genau nur bei streng linear gebauten Kettenmolekülen der Fall sein. Sind die Moleküle statt dessen kugelförmig, so treten nur die an der Oberfläche befindlichen Molekülteile in Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, und in diesem Fall nimmt E nur proportional $P^{2/3}$ zu, worauf schon Brönsted hinwies[1]). Es ist nun bemerkenswert, daß die niedrigen m-Werte, besonders bei den Stoffen mit stark verzweigten Molekülen, nämlich den Stärketriacetaten[2]) und den Polystyrolen[3]) auftreten. Bei diesen sind Möglichkeiten innermolekularer Wechselwirkung gegeben, durch welche die Beziehugen zum Lösungsmittel vermindert werden. Es ist auch daran zu denken, daß bei sehr langen biegsamen Molekülen in Lösungsmitteln, in denen ihre Lösungswärme negativ ist, eine gewisse innere Absättigung dadurch eintritt, daß sie sich zusammenkrümmen[4]).

Demgegenüber liegen die m-Werte bei den Nitrocellulosen, deren Moleküle sicher unverzweigt sind, sowie bei den Polymethacrylsäureestern, bei denen sie unverzweigt oder nur sehr schwach verzweigt sind[5]), in der Nähe von 1.

Übrigens könnte man, um Gleichung (3) den Meßergebnissen besser anzupassen, auch den Ausdruck $A + B\gamma$ durch eine komplizierte

[1]) J. N. Brönsted, loc. cit. [2]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. [3]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 227. [4]) Auf diese Weise erklärt auch G. Berger den schwächer als proportional mit dem Molekulargewicht erfolgenden Anstieg der molaren Verdampfungswärme von Paraffinen [Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 1029). [5]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, erscheint demnächst im J. prakt. Chem.

Funktion von γ ersetzen und gleichzeitig die lineare Abhängigkeit der Übergangsenergie vom Polymerisationsgrad aufrechterhalten. Demgegenüber ist zu bemerken, daß bei den kleinen Variationen von γ, die bei den hier mitgeteilten Versuchen vorgenommen wurde, der Ausdruck $\varepsilon = A + B\gamma$ wahrscheinlich mit recht großer Annäherung gelten wird, daß daher die vorgefundenen Abweichungen von Gleichung (3) in obiger Weise zu interpretieren sind. Gegenwärtig ist eine direkte Prüfung der Gleichungen (1), (3) und (18) durch Verteilungsversuche zwischen zwei flüssigen Phasen im Gange. Hierbei hat sich bereits ergeben, daß Gleichung (3) einen außerordentlich großen Gültigkeitsbereich hat[1]).

b) Konzentration im Bodenkörper und Assoziationszustand in der Lösung.

Die Zahl K in der Näherungsgleichung (6) war der ursprünglichen Annahme nach identisch mit der Konzentration im Bodenkörper c_B, wie ein Vergleich der Gleichungen (5) und (6) zeigt. Im folgenden soll diese Annahme nachgeprüft werden.

Aus (8), (9) und (11) folgt

$$\ln K = a - \alpha b.$$

Wir können dafür auch schreiben

$$\ln K = b\left(\frac{a}{b} - \alpha\right),$$

und nach Berücksichtigung von (15)

$$\log K = \frac{a/b - \alpha}{\gamma_1^* - \gamma_{10}^*}. \tag{19}$$

Hierin ist a/b der γ^*-Wert für die Gleichgewichtskonzentration 1, wie aus Gleichung (7) hervorgeht; α ist der Grenzwert der Fällbarkeit für unendlich große Moleküle. Diese Grenzwerte sind aus Abb. 2 bzw. Tabelle 5 zu entnehmen, wenn man annimmt, daß die Übergangsenergie proportional dem Polymerisationsgrad wächst. Setzt man Proportionalität zu $P^{2/3}$ voraus, so muß man die α-Werte der Abb. 3 entnehmen. Diese sind noch einmal in Tabelle 8 angegeben,

Tabelle 8. α-Werte aus Abb. 3.

System	α $c = 1$	α' $c_0 = 10$
Stärkeacetate—Chloroform—Äther	0·525	0·513
Polystyrole—Benzol—Methanol	0·213	0·213
Polymethacrylsäureester—Benzol—Cyclohexan	0·359	0·343

[1]) Unveröffentliche Versuche von E. Nordt.

wobei die Nitrocellulose, bei der Proportionalität zwischen E und P vorliegt, fortgelassen ist.

Um hierbei den Vergleich mit früheren Konzentrationsbestimmungen im Bodenkörper vornehmen zu können, bei denen von 1%igen Lösungen ausgegangen wurde, benutzen wir die α-Werte, die nach Fällungsmessungen aus 1%igen Lösungen erhalten wurden.

In der 6. Spalte von Tabelle 6 sind die K-Werte eingetragen, die man unter der Annahme, daß $E \sim P$ ist, erhält. Auf Grund der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuchsergebnisse ist diese Rechnung nur bei der Nitrocellulose korrekt. In Tabelle 9 sind die in einer früheren Arbeit[1]) direkt bestimmten Konzentrationen in der Bodenkörperphase angegeben. Wie man sieht, sind die K-Werte für Nitrocellulose fast um zwei Größenordnungen höher als die direkt bestimmten Werte für c_B bei gleichen γ-Werten. Wir sehen daraus, daß Gleichung (5) in ihrer einfachen Form nicht gültig sein kann.

Tabelle 9. Konzentration im Bodenkörper (c_B).
(Ausgangskonzentration der Lösung $c_0 = 10$.)

1. Nitrocellulose—Aceton—Wasser		2. Polystyrol—Benzol—Methanol	
γ	c_B (g/l)	γ	c_B (g/l)
0·107	110	0·221	40·5
0·115	150	0·229	57
0·120	140	0·240	106
0·131	210	0·286	172
0·150	190	0·399	290

Für die anderen drei Systeme erhält man ein verschiedenes Resultat, je nachdem ob man $E \sim P$ oder $E \sim P^{2/3}$ ansetzt, d. h. ob man die α-Werte aus Abb. 2 oder 3 der Rechnung zugrunde legt. Nimmt man die α-Werte aus Abb. 2 (Tabelle 5), so erhält man beim Polystyrol K-Werte, die mit den c_B-Werten der Tabelle 9 größenordnungsmäßig übereinstimmen. Das ist jedoch nicht korrekt, da beim Polystyrol $E \sim P^{2/3}$ ist, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Rechnet man auf dieser Grundlage die K-Werte aus, so erhält man die Zahlen der 8. Spalte von Tabelle 6, die in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der Nitrocellulose und die direkt bestimmten c_B-Werte wieder um fast zwei Größenordnungen übertreffen. Bei den Stärketriacetaten und Polymethacrylsäureestern sind die Verhältnisse ähnlich.

[1]) G. V. Schulz, Löslichkeit III. Die Werte bei Nitrocellulose sind nur auf ±15% genau, da die Messungen an sehr kleinen Mengen ausgeführt werden mußten.

Wir vergleichen hier nur die Größenordnungen und verzichten auf einen genauen zahlenmäßigen Vergleich der K- und c_B-Werte, weil bisher die Genauigkeit der Versuchsergebnisse hierfür noch nicht ausreicht. Aus den Fällungsversuchen ergeben sich nicht unmittelbar die K-Werte, sondern deren Logarithmen. Die Streuung der γ^* (ln c)-Kurven ruft daher in den K-Werten eine sehr starke Schwankung hervor (im log K etwa $\pm 10\%$, in K dann etwa $\pm 50\%$), so daß man vorläufig nur die Effekte berücksichtigen kann, die die Größenordnung betreffen. Diese geben indessen eine ausreichende Grundlage für die hier vorgetragenen Überlegungen.

Um Gleichung (5) diesem Sachverhalt anzupassen, könnte man in ihr c_B mit einem Aktivitätsfaktor λ multiplizieren, der dann allerdings den sehr hohen Wert von etwa 100 haben müßte, da im Durchschnitt K 100mal größer ist als c_B. Man erhält dann

$$c = \lambda c_B e^{P^m (A + B\gamma)/R\vartheta}. \tag{20a}$$

In mehr physikalischer Weise könnte man die Korrektur folgendermaßen vornehmen: Durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes kann gezeigt werden, daß die Lösungen, die einen Fällungsmittelgehalt haben, der dicht unter dem zur Ausfällung nötigen liegt, assoziiert sind[1]). Nun geht bekanntlich der NERNSTsche Verteilungssatz im Falle, daß in der Phase 1 überwiegend Assoziation zu Doppelmolekülen stattfindet, in die Form über

$$\frac{\sqrt{c_1}}{c_2} = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad c_1 = c_2^2 \cdot \text{const}'.$$

Übertragen wir dieses auf das vorliegende Problem, so ist in Gleichung (5) c_B mit einem Exponenten n zu versehen, der ein Maß für den durchschnittlichen Assoziationszustand in der Lösungsphase ist. Berücksichtigen wir ferner noch die Überlegungen, die zur Aufstellung von Gleichung (18) führten, so können wir folgende Löslichkeitsgleichung formulieren

$$c = c_B^n e^{n P^m (A + B\gamma)/R\vartheta},$$

oder, wenn wir entsprechende neue Konstanten einführen,

$$c = c_B^n e^{P^m (A' + B'\gamma)/R\vartheta}. \tag{20b}$$

In dieser Gleichung sind alle bisherigen Erfahrungen zusammengefaßt. Die Absolutgröße des Exponenten n ist in den Nitrocelluloselösungen und den Polystyrollösungen ungefähr gleich. Sie liegt etwa zwischen 1·5 und 2·0. Das entspricht einem Assoziationsgrad von knapp 2, der in Übereinstimmung mit direkten Bestimmungen steht, in denen auf Grund der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes

[1]) G. V. SCHULZ, Unveröffentlichte Versuche.

gezeigt wurde, daß in der Nähe des Fällungspunktes Assoziation der gelösten Moleküle eintritt[1]). Ein genauerer zahlenmäßiger Vergleich soll hier nicht versucht werden, da, wie schon gesagt, die Bestimmungen von K und c_B bisher nicht sehr genau durchgeführt werden konnten.

c) Einfluß der Temperatur.

Bisher wurde die Temperaturfunktion ϑ in Gleichung (6) unbestimmt gelassen. Durch sie werden die Löslichkeitsbeziehungen nicht beeinflußt, so lange die Temperatur in den betreffenden Versuchsreihen konstant gehalten wird. Im folgenden soll noch die Frage des Temperatureinflusses auf Grund einiger früherer Versuche[2]) erörtert werden.

Es wurden zwei Polystyrole mit den Polymerisationsgraden 385 und 2200 in Benzol gelöst (Anfangskonzentration 1 g/l), und dann wie bei den vorher beschriebenen Versuchen γ^* bestimmt. Die Fällung wurde bei sechs Temperaturen zwischen 0° und 51° C ausgeführt. In Tabelle 9 ist das Ergebnis der Versuche angegeben.

Tabelle 10. Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit von zwei Polystyrolen (Lösungsmittel Benzol; Fällungsmittel Methanol).

Temperatur ° C	Fällbarkeit (γ^*) für $P = 385$	für $P = 2200$	α' $c_0 = 1$
0·2	0·272	0·215	0·189
8·0	0·283	0·226	0·201
19·5	0·303	0·249	0·220
30·4	0·322	0·259	0·233
40·5	0·338	0·276	0·248
51·0	0·361	0·295	0·265

Es zeigt sich, daß die Fällbarkeit sehr stark von der Temperatur abhängt, und zwar wesentlich stärker, als erwartet werden könnte, wenn $\vartheta = T$ wäre. Das kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man die Temperaturversuche in der gleichen Art wie in Abb. 3 aufträgt. Das ist in Abb. 4 geschehen. Man sieht, daß sich der Grenzwert α' für die Fällbarkeit bei unendlich hohem Polymerisationsgrad mit steigender Temperatur nach höheren Werten verschiebt. Das deutet nach Gleichung (11) darauf hin, daß die Konstanten A und B, oder eine von ihnen, von der Temperatur abhängig sind.

[1]) G. V. Schulz, Unveröffentlichte Versuche. [2]) G. V. Schulz, Löslichkeit III.

Hierfür ist nun leicht eine Erklärung zu finden, wenn wir bedenken, daß das Fällungsmittel sich nicht nur in der Lösungsphase, sondern auch im Bodenkörper befindet. In diesem Falle ist, wie früher[1]) gezeigt wurde, Gleichung (4) bzw. (5) zu ersetzen durch

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{P}{RT}\left[A + B'\gamma(1 - \varkappa e^{q/RT})\right], \tag{21}$$

wobei $\varkappa$ eine Konstante ist und q der Unterschied der potentiellen Energie des Fällungsmittels (pro Mol) in den beiden Phasen. Für

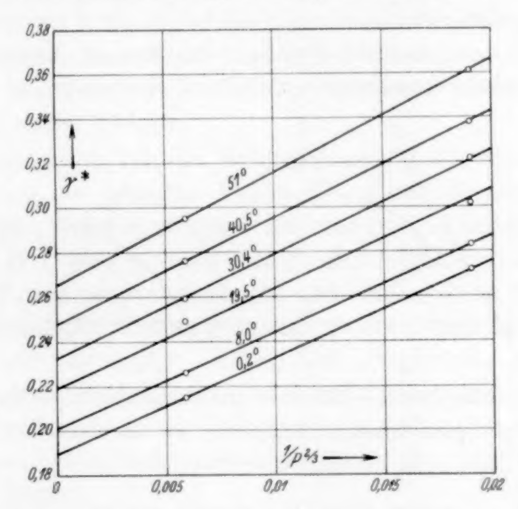


Abb. 4. **Fällbarkeit zweier Polystyrole mit den Polymerisationsgraden 385 und 2200 bei verschiedenen Temperaturen [nach Gleichung (17) aufgetragen].**

Messungen bei konstanter Temperatur bleibt dann Gleichung (4) erhalten. Variieren wir die Temperatur, so tritt an Stelle eines konstanten B der Ausdruck

$$B = B'\,(1 - \varkappa e^{q/RT}). \tag{22}$$

Hiermit ist qualitativ eine Erklärung für die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Temperatur gegeben. Eine quantitative Untersuchung hierüber soll in einer späteren Arbeit an Hand von Versuchen ausgeführt werden, die uns genauer als bisher mit den Konzentrationsverhältnissen der drei Komponenten in den beiden Phasen bekannt machen.

[1]) Löslichkeit III.

IV. Allgemeine Bedingungen für den Zerfall in zwei flüssige Phasen.

Die in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Lösungen sind ternäre Systeme mit den Komponenten: Lösungsmittel (A), Fällungsmittel (B) und makromolekularer Stoff (C). Je nach dem Konzentrationsverhältnis der drei Komponenten sind die Systeme ein- oder zweiphasig. Im folgenden soll untersucht werden, in welcher Weise das Auftreten des zweiphasigen Zustandes vom Verhältnis der Konzentrationen und vom Molekulargewicht der makromolekularen Komponente abhängt.

Die hier untersuchten Systeme können in Vergleich gesetzt werden mit niedermolekularen ternären Systemen, in denen eine

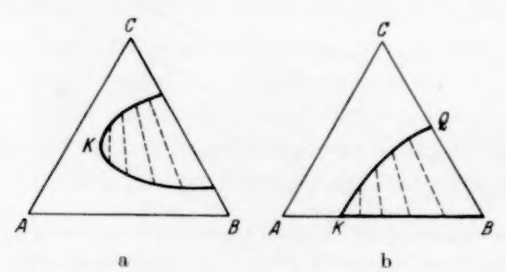


Abb. 5. Ternäre Systeme mit einer Mischungslücke nach BRÖNSTED.
a) Niedermolekulares System. b) System mit einer makromolekularen Komponente.

Mischungslücke auftritt. Wie BRÖNSTED zeigte[1]), gewinnt man darüber an Hand von Dreiecksdiagrammen folgendes Bild. Abb. 5a zeigt ein solches Diagramm für ein niedermolekulares System. Die ausgezogene Kurve grenzt den Bereich ein, innerhalb dessen zwei Phasen koexistent sind. Die gestrichelten Linien verbinden Punkte, die jeweils die Konzentrationen zweier zusammengehöriger Phasen angeben. Der kritische Punkt K kann im Prinzip an jeder beliebigen Stelle des Diagramms liegen. Er ist in einem bestimmten Stoffsystem natürlich festgelegt und hängt im wesentlichen nur von der Temperatur ab.

In Systemen mit einer makromolekularen Komponente tritt nach BRÖNSTED an Stelle von Abb. 5a, Abb. 5b. Liegt die Zusammensetzung des Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisches im Bereich von A bis K, so verhält es sich wie ein reines Lösungsmittel, mit dem die

[1]) J. N. BRÖNSTED, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **22** (SÖRENSEN-Festband) (1938) 99.

makromolekulare Komponente in jedem Verhältnis mischbar ist. Bringt man dagegen den makromolekularen Stoff in ein Gemisch mit höherem Fällungsmittelgehalt (im Bereich von K bis B), so löst er sich nicht, sondern quillt nur, wobei das System zweiphasig wird. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Systemen ist jedoch in der einen Phase (Lösungsphase) von der Komponente C (makromolekularer Stoff) nichts enthalten, so daß die dazugehörige Linie im Konzentrationsdiagramm identisch mit der Grundlinie wird. Die andere Kurve von K bis Q gibt die Konzentrationen in der gequollenen Phase bei verschiedenen Verhältnissen des Lösungs- und des Fällungsmittels an. Die gestrichelten Linien verbinden wieder jeweils zwei zusammengehörige Phasen.

Charakteristisch für die Brönstedsche Auffassung ist die Behauptung, daß der kritische Punkt K auf der Grundlinie des Diagramms liegt. Brönsted sucht das dadurch experimentell zu beweisen, daß er Lösungen eines sehr hochmolekularen Polystyrols verschiedener Konzentration herstellt, und diesen dann Fällungsmittel bis zur beginnenden Trübung zusetzt (wie es auch in dieser Arbeit geschehen ist). Er findet hierbei, daß γ^* von der Konzentration unabhängig ist. Das bedeutet, daß bereits unmittelbar rechts von K kein Polystyrol mehr in der Lösungsphase vorhanden ist; die für die Lösungsphase charakteristische Linie rückt also unmittelbar an die Grundlinie heran.

Dieser Brönstedsche Befund steht nun offensichtlich mit unseren Versuchsergebnissen nicht in Einklang, denn wir fanden eine deutliche Abhängigkeit von γ^* von der Konzentration der makromolekularen Komponente, wie z. B. aus Abb. 1 hervorgeht. Der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit von γ^* mit wachsendem Molekulargewicht immer geringer wird. Man erkennt dann, daß die Brönstedsche These, daß K auf der Grundlinie liegt, ein Grenzgesetz ist, das nur für unendlich große Moleküle gültig ist. Das von Brönsted benutzte Polystyrol hat ein wesentlich höheres Molekulargewicht als die in dieser Arbeit verwendeten Präparate[1]). Der Gang von γ^* in Abhängigkeit von der Konzentration ist daher bei Brönsted sehr gering. Er ist übrigens nicht völlig verschwunden, sondern, wie aus Tabelle 1 der Brönstedschen Arbeit hervorgeht, noch deutlich erkennbar.

[1]) Das Molekulargewicht betrug etwa 600000.

Die im Abschnitt II mitgeteilten Versuche (vgl. besonders Abb. 1) zeigen, daß für jedes System ein mehr oder weniger großer Bereich von Fällungsmittelkonzentrationen existiert, innerhalb dessen sich echte Lösungsgleichgewichte einstellen. Überträgt man die Kurven der Abb. 1 in ein Dreiecksdiagramm, so ergibt sich beispielsweise für Polystyrol das Bild von Abb. 6. Der BRÖNSTEDsche kritische Punkt K ist gleich dem γ^*-Wert für unendlich große Moleküle, also gleich α in

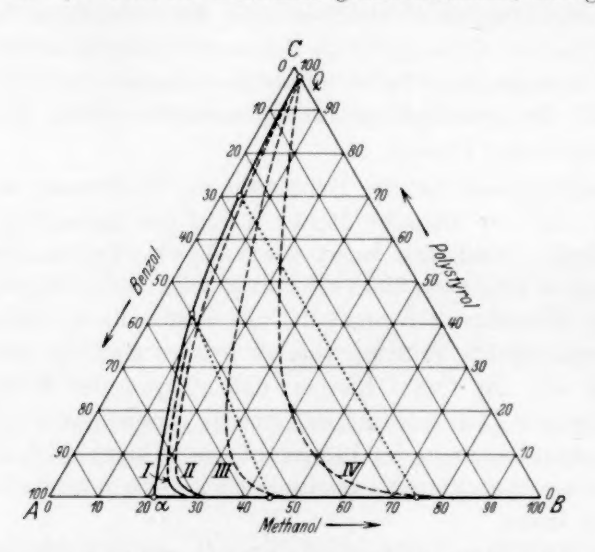


Abb. 6. Diagramm für das System Polystyrol—Benzol—Methanol für Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes.

I. $M = 100000$; II. $M = 30000$; III. $M = 10000$; $M = 3000$.

——— gemessene Kurven; - - - - - berechnete Kurven; ········· Verbindungslinie zweier zusammengehöriger Phasen.

Gleichung (10) oder (17). Für das Polystyrol haben wir den α-Wert aus Abb. 3 entnommen (0·212). Für Moleküle endlichen Molekulargewichtes rückt der kritische Punkt in das Innere des Diagramms, und damit krümmt sich die bei BRÖNSTED horizontale Gleichgewichtslinie KB aufwärts, entsprechend den endlichen Gleichgewichtskonzentrationen bei Fällungsmittelgehalten oberhalb von α. Bei hohen Molekulargewichten ist der Bereich endlicher Gleichgewichtskonzentrationen sehr klein; bei fallendem Molekulargewicht wächst er stark an. In der Abbildung sind die unteren Teile der Kurven

für $P = 1000$ und 300 aus den Versuchen den Tabellen 1 bis 4 interpoliert. Die Kurven für $P = 100$ und 30 sind aus den gemessenen Werten extrapoliert.

Die Kurve $Q - \alpha$ begrenzt das Existenzgebiet des Gelzustandes für Polystyrole sehr hohen Molekulargewichtes. Sie wurde folgendermaßen ermittelt. Abgewogene Mengen (etwa 1 g) eines Polystyrols vom Molekulargewicht 500000 wurden in 5 cm³ einer Mischung von Benzol—Methanol mit verschiedenen Methanolgehalten (40, 70, 100%) quellen gelassen. Die aufgenommene Menge wurde gewogen und dann die Konzentration der überstehenden Lösung durch Dichtemessung ermittelt. Vom Polystyrol ging nichts in Lösung. Die Zusammensetzungen der beiden koexistenten Phasen ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. Zusammensetzung koexistenter Phasen im System Polystyrol—Benzol—Methanol ($M = 500000$; Konzentration in Volumprozenten).

% Methanol angesetzt	Phase 1 (Gel)				Phase 2 (Sol)			
	Polystyrol	Benzol	Methanol	Methanol / Benzol	Polystyrol	Benzol	Methanol	Methanol / Benzol
40	42·6	49·8	7·6	0·153	0	54·9	45·1	0·825
70	70·6	26·1	3·3	0·131	0	25·0	75·0	3·00
100	97·9	0	2·1		0	0	100	

Die entsprechenden Punkte sind in der Abb. 6 durch punktierte Linien miteinander verbunden. Bemerkenswert ist die starke Verschiebung des Methanol—Benzol-Verhältnisses im Gel, auf die in einer folgenden Arbeit noch eingegangen werden soll. Die gestrichelten Linien sind auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials abgeschätzt. Sie sollen durch genauere Versuche noch quantitativ festgelegt werden.

Vergleicht man das so gewonnene Diagramm für das System Benzol—Methanol—Polystyrol (Abb. 6) mit den beiden BRÖNSTEDschen Diagrammen (Abb. 5), so erkennt man, daß ein stetiger Übergang zwischen den beiden BRÖNSTEDschen Extremfällen besteht. Je höher das Molekulargewicht der makromolekularen Komponente ist, um so mehr nähert sich das Diagramm dem Typus der Abb. 5b, jedoch ohne ihn bei endlichen Molekulargewichten zu erreichen. Im Bereich von 100000 bis 400000 sind die Abweichungen noch so groß, daß man die sehr gut meßbaren, in den vorangegangenen Abschnitten

besprochenen Lösungsgleichgewichte erhält, die sogar zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden können. Diese Gleichgewichte haben ferner die praktische Bedeutung, daß man mit ihrer Hilfe polymolekulare Stoffe mit sehr hohen Molekulargewichten in Fraktionen zerlegen kann[1]).

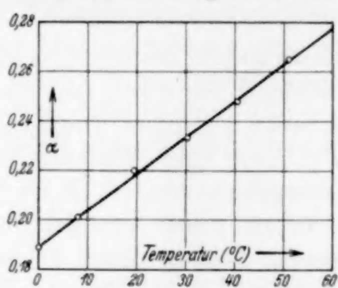


Abb. 7. Kritische Fällungsmittelkonzentration α [nach Gleichung (17)] in Abhängigkeit von der Temperatur im System Polystyrol—Benzol—Methanol.

Wie bei allen ternären Systemen ist die kritische Fällungsmittelkonzentration α stark von der Temperatur abhängig. Auf Grund der Messungen des Abschn. IIIc (vgl. Tab. 10) ist diese Abhängigkeit in Abb. 7 graphisch aufgetragen.

V. Versuchsmethoden.

Die Fällung wurde in kleinen mit Schliffstopfen versehenen ERLENMEYER-Kolben mit Flüssigkeitsmengen von 5 bzw. 10 cm³ ausgeführt. In diese wurde aus einer Mikrobürette Fällungsmittel zugegeben bis eben eine bleibende Trübung auftrat. Die Kölbchen, die die Lösung enthielten, befanden sich vor dem Versuch in einem Thermostaten bei 27°, der innerhalb 0·1° regulierte. Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, daß zunächst nur etwa 90% der erforderlichen Menge Fällungsmittel zugesetzt wurde und darauf das Kölbchen zur Abführung der aufgetretenen Mischungswärme noch einmal in den Thermostaten gebracht wurde. Darauf wurde bis zu dem Punkt titriert, bei dem gerade eben eine bleibende Trübung auftrat. Anschließend wurde das Kölbchen noch einmal zur endgültigen Beobachtung in den Thermostaten gebracht und wenn sich zeigte, daß die Trübung verschwand oder zu stark war, noch einmal durch Zugabe geringer Mengen Lösungs- oder Fällungsmittel nachtitriert. Es sei betont, daß die Einhaltung der Temperaturkonstanz die wichtigste Bedingung für die Erzielung einwandfreier Versuchsergebnisse ist.

Die Reproduzierbarkeit derart ausgeführter Fällungsversuche ist auffallend gut, da der Punkt beginnender Trübung sehr scharf erkennbar ist. Die Schärfe des Trübungspunktes ist um so ausgeprägter, je besser fraktioniert und je einheitlicher daher das Präparat ist. Messungen an schlecht fraktionierten Präparaten mit unscharfen Trübungspunkten wurden verworfen. Über die Reproduzierbarkeit

[1]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115. Eine genauere Berechnung über die Fraktionierbarkeit polymolekularer Gemische auf Grund der hier abgeleiteten Beziehungen erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

des Trübungspunktes gibt Tabelle 12 Auskunft, in der die Einzelmessungen an einer Reihe Polymethacrylsäureester zusammengestellt sind. Der durchschnittliche Fehler der Einzelmessung liegt, wie man aus der Tabelle erkennt, unterhalb von 0·5%.

Demgegenüber scheint die Streuung der Meßwerte, die in den Tabelle 1 bis 4 und den Abb. 1 und 2 dargestellt sind, wesentlich größer zu sein. Das beruht einmal darauf, daß es bei diesen Messungen weniger auf die Absolutbeträge als auf Differenzbeträge ankommt, nämlich die Differenz der Fällbarkeiten des gegebenen Stoffes und eines Stoffes der gleichen Reihe mit unendlich hohem Molekulargewicht (α). Wesentlich stärker noch macht sich, wie schon erwähnt, die wechselnde Polymolekularität der verschiedenen Präparate bemerkbar (vgl. Abschnitt II).

Tabelle 12. Cyclohexanmenge in cm^3, die zu benzolischen Lösungen von Polymethacrylsäureester bis zur Trübung zugesetzt wurden. (Konzentration der Ausgangslösungen 0·5 und 1%.)

M	0·5%ige Lösungen				1·0%ige Lösungen			
	Einzelwerte		Mittelwert	Abweichung %	Einzelwerte		Mittelwert	Abweichung %
13500	11·12	11·20	11·16	± 0·4	10·31	10·39	10·35	± 0·4
23500	8·53	8·56	8·55	± 0·2	8·10	8·14	8·12	± 0·25
50000	7·16	7·14	7·15	± 0·15	6·87	6·88	6·88	± 0·15
75000	6·90	7·00	6·95	± 0·7	6·74	6·65	6·70	± 0·65
83500	6·68	6·74	6·71	± 0·45	6·45	6·40	6·43	± 0·4
138000	6·40	6·33	6·37	± 0·5	6·26	6·21	6·24	± 0·3
246000	6·16	6·08	6·12	± 0·6	5·84	5·90	5·87	± 0·5
440000	6·03	6·02	6·025	± 0·25	5·92	5·96	5·94	± 0·35

Die makromolekularen Stoffe sind meist Präparate, deren Molekulargewichte im Rahmen anderer Arbeiten auf osmotischem Wege bestimmt worden sind. Die osmotische Meßmethode sowie die Auswertung der Messungen wurde a. a. O.[1]) beschrieben.

Die Nitrocellulosen entstammen zum Teil früheren Arbeiten[2]). Die niederen Produkte wurden dadurch gewonnen, daß ein abgebautes Linters-Präparat vom mittleren Polymerisationsgrad **300** nitriert und in Fraktionen zerlegt wurde. Die Stickstoffgehalte der verwendeten Produkte liegen zwischen 11·8 und 12·5%. In diesem Bereich ist eine geringe Veränderung des Stickstoffgehaltes nicht von merkbarem Einfluß auf die Fällbarkeit.

Die Stärketriacetate waren im Rahmen der Arbeiten von STAUDINGER und HUSEMANN[3]) über die Konstitution der Stärke dargestellt und osmotisch gemessen worden. Für ihre freundliche Überlassung danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst.

---

[1]) G. V. SCHULZ, Löslichkeit II, VII. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. (A) **184** (1939) 1. [3]) H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. Ber.

Die Polystyrole sind früher von STAUDINGER und SCHULZ[1]) gemessen worden. Es wurden für die Versuche dieser Arbeit nur verzweigte Produkte genommen. Die Fällbarkeit unverzweigter Polystyrole scheint etwas geringer zu sein.

Die Poly-Methacrylsäure-Methylester sind neuerdings im Rahmen einer reaktionskinetischen Untersuchung von SCHULZ und DINGLINGER[2]) osmotisch durchgemessen worden.

VI. Zusammenfassung und Ausblick.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit lag, wie schon erwähnt, darin, die Näherungsgleichung (6) an einem größeren Versuchsmaterial nachzuprüfen. Es erwies sich dabei, daß diese Gleichung trotz ihrer starken Vereinfachungen einen außerordentlich großen Gültigkeitsbereich hat, woraus zu schließen ist, daß ihre Voraussetzungen, nämlich daß man das Lösungsgleichgewicht als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen auffassen kann, und daß die Übergangsenergie eines Moleküls von der einen Phase in die andere proportional mit dem Molekulargewicht anwächst, im Ansatz richtig ist. Es ergeben sich hieraus zwei wichtige Anwendungen. Einerseits besteht die Möglichkeit, auf Grund der Löslichkeit Molekulargewichte zu bestimmen. Ferner kann man, wie in einer folgender Arbeit gezeigt werden wird[3]), mit ihrer Hilfe die Bedingungen genauer berechnen, unter denen es gelingt, polymolekulare Stoffe in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes zu zerlegen.

Bei einer mehr ins einzelne gehenden Durchführung der Untersuchung wurden eine Reihe von Vorgängen berücksichtigt, die für diese Systeme charakteristisch sind, und die in das zunächst entworfene sehr einfache Bild einige Komplikationen hineinbringen. Zunächst wurde berücksichtigt, daß lange Moleküle, besonders wenn sie verzweigt sind, die Möglichkeit haben, einen Teil ihrer Restvalenzen innermolekular abzusättigen. Wenn dieser Vorgang eintritt, nimmt die Energie, die für ein Molekül beim Übergang vom „Bodenkörper" in die Lösung aufzubringen ist, schwächer als proportional mit dem Molekulargewicht zu und an Stelle von Gleichung (1) tritt Gleichung (18).

---

[1]) H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 227. [2]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, erscheint demnächst im J. prakt. Chem. [3]) Einige Berechnungen hierüber sind bei G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. **155** (1940) 105 mitgeteilt.

Weiter mußte berücksichtigt werden, daß die Moleküle in der Nähe des Fällungspunktes ziemlich stark assoziiert sind. Im Zusammenhang hiermit ergibt sich die Aufgabe, den Zustand von Lösung und Bodenkörper genauer als bisher vom Gesichtspunkt ihrer molekularen Struktur her zu untersuchen. Hier können die Arbeiten von WOLF und Mitarbeitern über den Ordnungszustand in Lösungen[1]) wertvolle Anregungen geben. Allerdings ist eine Übertragung von Ergebnissen, die an niedermolekularen Lösungen gewonnen sind, auf makromolekulare Systeme auf dem Wege des Analogieschlusses nicht ohne weiteres möglich, da sich das Gewicht der verschiedenartigen Faktoren, die den Lösungszustand beeinflussen, bei Veränderung des Molekulargewichtes bedeutend verschieben kann[2]). Wie in einer bald folgenden Arbeit gezeigt werden wird, läßt sich der Assoziationszustand in Lösungen sowie die energetische Wechselwirkung zwischen Gelöstem, Lösungsmittel und Fällungsmittel durch Messung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes sehr genau charakterisieren. In diesem Zusammenhang ist auch der Einfluß des Fällungsmittels auf die Übergangsenergie, welcher in erster Näherung in Form einer einfachen Proportionalität [Gleichung (3)] angesetzt wurde, einer genaueren Prüfung zu unterziehen. Aufklärung hierüber bekommt man besonders gut durch Versuche über die Verteilung eines makromolekularen Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, da man solche an verdünnten Lösungen vornehmen kann[3]).

Um von der in dieser Arbeit zum Teil noch qualitativen Betrachtungsweise (besonders im Abschnitt III) zu einer genaueren quantitativen Erfassung der Lösungsgleichgewichte zu gelangen, wird es notwendig sein, durch sehr scharfe Fraktionierung polymerhomologe Reihen von Stoffen herzustellen, deren einzelne Vertreter

[1]) Erwähnt seien besonders: K. L. WOLF, H. HARMS und H. FRAHM, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. K. L. WOLF und H. HARMS, ebendort **44** (1939) 359.

[2]) Das zeigt sich z. B. darin, daß die Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels in Lösungen mittlerer Konzentration bei makromolekularen Lösungen in erster Linie durch die energetische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zustandekommt, während in niedermolekularen Lösungen hierfür hauptsächlich die Mischungsentropie maßgebend ist. Vgl. hierüber G. V. SCHULZ, Löslichkeit VI, VII; O. KRATKY und A. MUSIL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 326. [3]) Vgl. die Vorversuche bei G. V. SCHULZ, Löslichkeit III. Genauere Versuche sind im Gange.

sich nur noch im mittleren Molekulargewicht, jedoch nicht mehr in der mehr oder weniger großen Uneinheitlichkeit merklich unterscheiden. Es wird dann wertvoll sein, an solchen Reihen vollständige Diagramme wie in Abb. 6 aufzunehmen, die bei einer bis ins einzelne gehenden Durchführung ein vollständiges Bild über das Lösungsverhalten makromolekularer Stoffe geben können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir verbindlichst für Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (B. J.) dankt dem Kulturfond Lettlands bestens für die Gewährung eines Reisestipendiums.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.